

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-515260

(P2005-515260A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

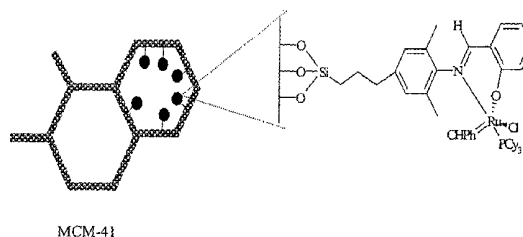
(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 251/24	C O 7 C 251/24	4 C O 2 2
C07C 4/10	C O 7 C 4/10	4 H O O 6
C07C 13/12	C O 7 C 13/12	4 H O 3 9
C07C 13/20	C O 7 C 13/20	4 H O 5 0
C07C 29/00	C O 7 C 29/00	4 J O 1 5
審査請求 未請求 予備審査請求 有		(全 83 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-562130 (P2003-562130)	(71) 出願人	500454046 ユニベルズィタイト・ヘント
(86) (22) 出願日	平成15年1月22日 (2003. 1. 22)		ベルギー、ペー 9000 ヘント、ザン
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月17日 (2004. 9. 17)		クト・ピーターズニューブシュトラート、
(86) 国際出願番号	PCT/BE2003/000008		2 5
(87) 国際公開番号	W02003/062253	(74) 代理人	100064746
(87) 国際公開日	平成15年7月31日 (2003. 7. 31)		弁理士 深見 久郎
(31) 優先権主張番号	02075250.7	(74) 代理人	100085132
(32) 優先日	平成14年1月22日 (2002. 1. 22)		弁理士 森田 俊雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100083703
(31) 優先権主張番号	60/349, 956		弁理士 仲村 義平
(32) 優先日	平成14年2月1日 (2002. 2. 1)	(74) 代理人	100096781
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複分解に使用される金属錯体

(57) 【要約】

本発明はオレフィン転移反応、原子転移または基転移のラジカル重合または付加反応およびビニル化反応における触媒成分として有用な金属錯体に関する。これはまた、好ましくは該金属錯体のサブクラスに関して、中程度の温度において高い活性を有する - オレフィン、および場合により共役ジエンの重合のための触媒系の成分としてのその使用に関する。これはまた、リビング重合反応により極めて狭小な分子量分布を有する重合体を得ることに関する。これはまた、該金属錯体の製造方法、および、このような方法に関与する新規な中間体に関する。これはまた、担体に共有結合するのに適する該金属錯体の特定の誘導体に関し、該共有結合の産物は不均一触媒反応のための支持された触媒として有用である。これはまた、ジアリル化合物からのピロール、フランおよびチオフェン化合物の直接 1 工程合成に関する。最後に、本発明は、限外濾過によって反応混合物から除去できる触媒である、コア分子に結合した金属錯体を含むデンドリマー物質に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルベン配位子、多座配位子および他の配位子 1 個以上を含み、前記他の配位子の少なくとも 1 個が pK_a が少なくとも 15 である制限（コンストレイント）立体障害配位子である 5 配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物またはそのエナンチオマー。

【請求項 2】

1 金属鎖体である、請求項 1 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 3】

2 金属鎖体であって、中性の配位子 1 個以上およびアニオン性の配位子 1 個以上に対して一方の金属が 5 配位であり、他方が 4 配位である、請求項 1 に記載の 5 配位金属鎖体。

10

【請求項 4】

金属 2 個が同じである、請求項 3 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 5】

金属 2 個が異なる、請求項 3 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 6】

多座配位子が 2 座配位子であり、金属鎖体が他の配位子 2 個を含む、請求項 1 または 2 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 7】

多座配位子が 3 座配位子であり、金属鎖体が他の配位子 1 個を含む、請求項 1 または 2 に記載の 5 配位金属鎖体。

20

【請求項 8】

金属が周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属である、請求項 1～7 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 9】

金属がルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、パラジウム、白金、ロジウム、バナジウム、亜鉛、カドミウム、水銀、金、銀、ニッケルおよびコバルトからなる群より選択される請求項 1～8 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 10】

多座配位子が金属の配位に使用されるヘテロ原子少なくとも 2 個を含む、請求項 1～9 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

30

【請求項 11】

ヘテロ原子 2 個のうちの少なくとも 1 個が窒素原子である、請求項 10 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 12】

カルベン配位子がアレニリデン配位子である、請求項 1～11 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 13】

カルベン配位子がクムレニリデン配位子である、請求項 1～11 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

40

【請求項 14】

前記他の配位子の 1 個がアニオン性配位子である、請求項 1～6 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 15】

前記他の配位子の 1 個が溶媒であり、鎖体がアニオンと会合したカチオン性核種である、請求項 2 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 16】

前記アニオンがテトラフルオロボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、アルキル基がハロゲン原子 1 個以上で置換されていて良いアルキルスルホネートおよびアリールスルホネートからなる群より選択される、請求項 15 に記載の 5 配位金属鎖体。

50

【請求項 17】

前記溶媒 S がプロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒および非極性溶媒、例えば芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、アミド、水またはこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 15 または 16 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 18】

p K_a が少なくとも 15 である前記制限立体障害配位子が誘導体であり、水素原子の 1 個以上が非イオン性プロホスファートランスーパ塩基またはイミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ビス(イミダゾリン - 2 - イリデン)、ビス(イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベン制限立体障害を与える基により置換されている、請求項 1 ~ 17 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

10

【請求項 19】

(i) 多座配位子および他の配位子 1 個以上を含み、前記他の配位子の少なくとも 1 個は p K_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子である 4 配位金属鎖体を、(ii) アルキニル化合物、ジアゾ化合物およびジアルキニル化合物からなる群より選択される反応体、ただし前記反応体は金属に対するカルベン配位子を与えることができるもの、と反応させることにより 5 配位 1 金属鎖体を製造する工程を含む、請求項 1 ~ 18 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体の製造方法。

20

【請求項 20】

請求項 1 ~ 18 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体の製造方法であって、下記工程：

- (i) 多座配位子、および、p K_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子以外であり、カルベン配位子以外である他の配位子 1 個以上を含む 4 配位金属鎖体を、(ii) アルキニル化合物、ジアゾ化合物およびジアルキニル化合物からなる群より選択される反応体、ただし前記反応体は金属に対するカルベン配位子を与えることができるもの、と反応させることにより 5 配位 1 金属鎖体を製造する第 1 の工程、および、次に、
- 第 1 の工程で得られた 5 配位 1 金属鎖体を、p K_a が少なくとも 15 である制限立体障害基を含む核種と、前記 15 の p K_a を有する制限立体障害基を含む核種がカルベン配位子以外の他の配位子の 1 個の変わりに金属に対して配位できるような条件下で、反応させる第 2 の工程、を含む、方法。

30

【請求項 21】

前記 5 配位金属鎖体が、一方の金属が 5 配位であり、そして他方の金属が 4 配位である 2 金属鎖体であり、前記 5 配位 1 金属鎖体を、各金属が 4 配位である 2 金属鎖体と反応させる工程を更に含む、請求項 19 または 20 に記載の方法。

【請求項 22】

各金属が 4 配位である前記 2 金属鎖体の金属が前記 5 配位 1 金属鎖体の金属とは異なる、請求項 21 に記載の方法。

40

【請求項 23】

各金属が独立して、周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される、請求項 19 ~ 22 の何れかに記載の方法。

【請求項 24】

第 1 の工程の 4 配位 1 金属鎖体がアニオン性配位子 1 個を含むことによりアニオン性配位子 1 個を含む 5 配位 1 金属鎖体を与え、前記方法が、前記 5 配位 1 金属鎖体を塩と溶媒の存在下に反応させることにより前記 5 配位 1 金属鎖体から前記アニオン性配位子を抽出する工程を更に含む、これによりアニオンと会合したカチオン性核種である 5 配位 1 金属鎖体を形成し、その際金属が溶媒に対して配位する、請求項 19 または 20 に記載の方法。

50

【請求項 25】

多座配位子配位子および他の配位子 1 個以上を含む 4 配位 1 金属鎖体であって、前記他の配位子の少なくとも 1 個は、 pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子である、鎖体。

【請求項 26】

触媒成分を製造するための中間体としての、請求項 25 に記載の 4 配位 1 金属鎖体の使用。

【請求項 27】

図 3 に示す一般式 (IA) および (IB) の 1 つを有する金属鎖体から選択される、請求項 1 または 2 に記載の 5 配位金属鎖体であって、前記式中、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；

- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；

- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルコキシシリル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、前記基各々は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルキルシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されており；

- R' は一般式 (IA) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (IB) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；

- R_2 はアニオン性配位子であり；

- R_3 および R_4 は各々、水素または C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される炭水化物基であり；

- R' および R_3 および R_4 の一方は相互に結合して 2 座の配位子を形成し；

- R'' および R'''' は相互に結合して窒素、リン、砒素およびアンチモンからなる群より選択されるヘテロ原子を含む脂肪族の環系を形成し；

- R_3 および R_4 は一緒になって縮合芳香族環系を形成し、そして、

- y は M と R_3 および R_4 を担持した炭素原子との間の sp^2 炭素原子の数を示し、0 ~ 3 の整数である、鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 28】

R_1 が誘導体であり、水素原子の 1 個以上がイミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ピス (イミダゾリン - 2 - イリデン)、ピス (イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベンまたは非イオン性プロホスファートランスーパー塩基の制限立体障害を与える基により置

10

20

30

40

50

換されている、請求項 27 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 29】

R_2 が C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、アリールアンモニウム、ハロゲン原子およびシアノからなる群より選択される、請求項 27 または 28 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 30】

R_3 および R_4 の各々がフェニル基である、請求項 27 ~ 29 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

10

【請求項 31】

$y = 1$ である、請求項 27 ~ 30 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 32】

$y = 2$ である、請求項 27 ~ 30 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 33】

R_3 および R_4 が一緒になって図 3 に示す式 (vi) を有する縮合芳香族環系を形成する、請求項 27 ~ 32 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 34】

R' がメチルである、請求項 27 ~ 33 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体。

20

【請求項 35】

請求項 27 に記載の 5 配位金属鎖体の製造方法であって、図 4 に示す一般式 (IIA) または (IIB) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし式中 M 、 Z 、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' および R_2 は請求項 27 の通り定義され、そして R_6 は脱離基であるものを、式 R_1Y を有する化合物、ただし式中 R_1 は請求項 27 の通り定義され、そして Y は脱離基であるものと反応させることにより、図 4 の一般式 (IIIA) または (IIIB) の一方をそれぞれ有する中間体を形成すること、および、更に前記中間体を下記物質：

- 式 $R_3R_4R_7CO-CH$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 および R_4 は請求項 27 の通り定義され、そして R_7 は水素、ヒドロキシルおよび R_3 からなる群より選択されるもの ($y = 2$ の場合)、
- 式 $N_2CR_3R_4$ を有するジアゾ化合物、ただし R_3 および R_4 は請求項 27 の通り定義されるもの (y が 0 である場合)、
- 式 R_3C-CH を有するアルキニル化合物、ただし R_3 は請求項 27 の通り定義されるもの (y が 1 の場合)、および、
- 式 $R_{21}C-C-C-R_{22}$ を有するジアルキニル化合物、ただし R_{21} および R_{22} は各々独立して水素およびトリアルキルシリルから選択されるもの (y が 3 の場合)、からなる群より選択される反応体と反応させること、を含む、方法。

30

【請求項 36】

Y が水素、 C_{1-6} アルコキシ、 PR_3 および NR_3 からなる群より選択される、請求項 35 に記載の方法。

40

【請求項 37】

請求項 27 に記載の 5 配位金属鎖体の製造方法であって、第 1 の工程において、図 4 に示す一般式 (IIA) または (IIB) の一方を有する化合物、ただし式中 M 、 Z 、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' および R_2 は請求項 27 の通り定義され、そして R_6 は脱離基であるものを、下記物質：

- 式 $R_3R_4R_7CO-CH$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 および R_4 は請求項 27 の通り定義され、そして R_7 は水素、ヒドロキシルおよび R_3 からなる群より選択されるもの ($y = 2$ の場合)、

50

- 式 $N_2C R_3 R_4$ を有するジアゾ化合物、ただし R_3 および R_4 は請求項 27 の通り定義されるもの (y が 0 である場合)、
 - 式 $R_3C \quad CH$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 は請求項 27 の通り定義されるもの (y が 1 の場合)、および、
 - 式 $R_{21}C \quad C - C \quad C R_{22}$ を有するジアルキニル化合物、ただし R_{21} および R_{22} は各々独立して水素およびトリアルキルシリルから選択されるもの (y が 3 の場合)、
- からなる群より選択される反応体と反応させること、
 および、第 2 の工程において更に、第 1 の工程の反応生成物を、式 R_1Y を有する化合物、ただし式中 R_1 は請求項 27 の通り定義されるものと反応させること、を含む、方法。

【請求項 38】

R_6 が芳香族および不飽和の脂環族基、好ましくはアリールおよび C_{4-20} シクロアルケニル基であって、 C_{1-6} アルキル基 1 個以上で場合により置換されたものである、請求項 35 ~ 37 の何れかに記載の方法。

【請求項 39】

図 4 に示す一般式 (I I I A) または (I I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、前記基各々は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されており；
- R' は一般式 (I I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；
- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；
- R_2 はアニオン性配位子である、鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 40】

図 4 に示す一般式 (I I A) または (I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択され、各前記基は場合によりハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されているか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、前記基は、臭素、 C_{2-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択

10

20

30

40

50

される置換基 R_5 1 個、または、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 2 個以上で置換されており；

- R' は一般式 (I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_2 はアニオン性配位子であり；

- R_6 は芳香族および不飽和の脂環族基、好ましくはアリールおよび C_{4-20} シクロアルケニル基であって、前記基は C_{1-6} アルキル基 1 個以上で場合により置換されたものである、鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

10

【請求項 4 1】

請求項 2 7 に記載の 5 配位金属鎖体を製造するための中間体としての、請求項 3 9 または 4 0 記載の 4 配位金属鎖体の使用。

【請求項 4 2】

下記成分：

(a) 請求項 1 ~ 1 8 および 2 7 ~ 3 4 の何れかに記載の触媒活性 5 配位金属鎖体、および、

20

(b) 前記触媒活性 5 配位金属鎖体 (a) を支持するのに適する担体の支持量、を含む不均一触媒反応において使用するための支持された触媒。

【請求項 4 3】

前記担体が多孔性無機固体、例えば不定形または擬似結晶性の物質、結晶性モレキュラーシーブおよび変性層状物質、例えば無機酸化物 1 種以上および有機重合体樹脂からなる群より選択される、請求項 4 2 に記載の支持された触媒。

【請求項 4 4】

転移反応、原子転移ラジカル反応、付加重合反応およびビニル化反応からなる群より選択される反応における触媒成分としての、請求項 1 ~ 1 8 および 2 7 ~ 3 4 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 4 2 または 4 3 に記載の支持された触媒の使用。

30

【請求項 4 5】

前記反応が第 1 のオレフィンで第 2 のオレフィン少なくとも 1 種に、または、直鎖オレフィンオリゴマーまたは重合体または環状オレフィンに変換するための転移反応である、請求項 4 4 に記載の使用。

【請求項 4 6】

第 1 のオレフィン性化合物少なくとも 1 種を請求項 1 ~ 1 8 および 2 7 ~ 3 4 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 4 2 または 4 3 に記載の支持された触媒と接触させることを含む、転移反応を行う方法。

【請求項 4 7】

前記第 1 のオレフィン性化合物が 1 個以上の官能性原子、または、ヒドロキシル、チオール (メルカプト)、ケトン、アルデヒド、エステル (カルボキシレート)、チオエステル、シアノ、シアナト、エポキシ、シリル、シリルオキシ、シラニル、シロキサザニル、ボロナト、ボリル、スタニル、ジスルフィド、カーボネート、イミン、カルボキシル、アミン、アミド、カルボキシル、イソシアネート、チオイソシアネート、カルボジイミド、エーテル (好ましくは C_{1-20} アルコキシまたはアリールオキシ)、チオエーテル (好ましくは C_{1-20} チオアルコキシまたはチオアリールオキシ)、ニトロ、ニトロソ、ハロゲン、アンモニウム、ホスホネート、ホスホリル、ホスフィノ、ホスファニル、 C_{1-20} アルキルスルファニル、アリールスルフィニル、スルホンアミドおよびスルホネートからなる群より選択される基を含む、請求項 4 6 に記載の方法。

40

【請求項 4 8】

50

前記第 1 のオレフィン性化合物の官能性の原子または基が第 1 のオレフィンの置換している基の部分である、請求項 46 に記載の方法。

【請求項 49】

前記第 1 のオレフィン性化合物の官能性の基が第 1 のオレフィンの炭素鎖の部分である、請求項 46 に記載の方法。

【請求項 50】

前記第 1 のオレフィン性化合物が非環状のモノオレフィンである、請求項 46 に記載の方法。

【請求項 51】

前記転移反応が、式 $R_8CH=CHR_{10}$ を有するモノオレフィンおよび式 $R_9CH=CHR_{11}$ を有するモノオレフィンの混合物、ただし R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は独立して官能性の原子または基 1 個以上を場合により担持した C_{1-20} アルキル基から選択されるもの、を式 $R_8CH=CHR_9$ を有するモノオレフィンおよび式 $R_{10}CH=CHR_{11}$ を有するモノオレフィンの混合物に変換する、請求項 46 ~ 49 の何れかに記載の方法。

【請求項 52】

前記第 1 のオレフィンがジオレフィンまたは炭素原子少なくとも 3 個の環の大きさを有する環状モノオレフィンである、請求項 46 ~ 49 の何れかに記載の方法。

【請求項 53】

前記転移反応が前記ジオレフィンまたは環状オレフィンから直鎖オレフィンのオリゴマーまたは重合体への変換のために適する条件下で行われる、請求項 52 に記載の方法。

【請求項 54】

前記第 1 のオレフィンがジオレフィンであり、そして前記転移反応が前記ジオレフィンを環状オレフィンと脂肪族アルファオレフィンとの混合物に変換するために適する条件下で行われる、請求項 52 に記載の方法。

【請求項 55】

前記転移反応が、2 種の同じでないオレフィンの混合物、 y ただし少なくとも一方が (i) 炭素原子 5 ~ 12 個を含むシクロジエン、および、(ii) 下記式：

【化 1】



を有するオレフィンから選択されるものを、下記式：

【化 2】



を有する不飽和の生物活性化合物に変換する、請求項 46 ~ 49 の何れかに記載の方法であって、上記式中、

a は 0 ~ 2 の整数であり、

b は 1 および 2 から選択され、

c は 0 および 1 から選択され、

m および p は式 (V) の炭化水素鎖が炭素原子 10 ~ 18 個を含むようにするものであり、

r および t は式 (IV) の 2 種の同じでないオレフィンの炭化水素鎖中の炭素原子の合計が 12 ~ 40 となるようにするものであり、

X 、 X' および X'' は水素、ハロゲン、メチル、アセチル、 $-CHO$ および $-OR_{12}$ から独立して選択され、ここで R_{12} は水素およびテトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、 t -ブチル、トリチル、エトキシエチルおよび $SiR_{13}R_{14}R_{15}$ からなる群より選択されるアルコール保護基から選択され、ここで、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は各々独立して C_{1-6} アルキル基およびアリール基から選択される、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 5 6】

前記不飽和の生物学的活性化合物がフェロモンまたはフェロモン前駆体、殺虫剤または殺虫剤前駆体、医薬化合物または医薬中間体、芳香剤または芳香剤前駆体である、請求項 5 5 に記載の方法。

【請求項 5 7】

前記不飽和の生物学的活性化合物が 7, 11 - ヘキサデカジエニルアセテート、1 - クロロ - 5 - デセン、トランス、トランス - 8, 10 - ドデカ - ジエノール、3, 8, 10 - ドデカトリエノール、5 - デセニルアセテート、11 - テトラデセニルアセテートおよび 1, 5, 9 - テトラデカトリエンからなる群より選択される、請求項 5 5 または 5 6 に記載の方法。

10

【請求項 5 8】

前記第 1 のオレフィン性化合物が炭素 - 炭素二重結合および炭素 - 炭素三重結合を含む、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記転移反応が前記第 1 のオレフィン性化合物をビニルシクロアルカンに変換する、請求項 5 8 に記載の方法。

【請求項 6 0】

前記方法を、溶媒を使用せずに行う、請求項 4 6 ~ 5 9 の何れかに記載の方法。

【請求項 6 1】

前記方法がプロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒および非極性溶媒からなる群より選択される溶媒中で行われる、請求項 4 6 ~ 5 9 の何れかに記載の方法。

20

【請求項 6 2】

前記第 1 のオレフィンを有機または無機の酸または好ましくはアルミニウム、チタンまたはホウ素系のルイス酸に接触させることを更に含む、請求項 4 6 ~ 6 1 の何れかに記載の方法。

【請求項 6 3】

環状オレフィンの開環転移重合の開始を制御するための、請求項 1 ~ 1 8 および 2 7 ~ 3 4 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 4 2 または 4 3 に記載の支持された触媒の使用。

【請求項 6 4】

重合開始の制御が、下記：

(a) 第 1 に、前記複合体または支持された触媒を、前記環状モノオレフィンと、反応器中、前記複合体または支持された触媒が実質的に不活性である第 1 の温度において接触させること、および、

(b) 第 2 の工程において反応器の温度を、前記複合体または支持された触媒が活性となる第 2 の温度とすること、

により行われる、請求項 6 3 に記載の使用。

30

【請求項 6 5】

前記反応がポリハロゲン化アルカンのオレフィン上への付加反応である、請求項 4 4 に記載の使用。

40

【請求項 6 6】

ラジカル(共)重合性の単量体の原子または基転移ラジカル重合のための触媒系の触媒成分としての下記：

- 請求項 1 ~ 1 8 および 2 7 ~ 3 4 の何れかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 4 2 または 4 3 に記載の支持された触媒、または、

- 図 4 に示す一般式 (IC) および (ID) の一方を有する 5 配位金属鎖体またはそのカチオン性核種を場合により担体の支持量と組み合わせたもの、ただしここで：

- M、Z、R'、R''、R'''、R''''、R₂、R₃、R₄ および y は請求項 2 7 において定義したものであり、

- R₁₆ は中性の電子供与体であるもの、

50

から選択される化合物の使用。

【請求項 67】

R_{16} が式 $P R_{17} R_{18} R_{19}$ のホスフィンであり、ここで、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して C_{1-20} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、ヘテロアリールおよびアリールからなる群より選択される、請求項 66 に記載の使用。

【請求項 68】

ラジカル転移可能な原子または基を有する重合開始剤と組み合わせた、請求項 66 または 67 に記載の使用。

【請求項 69】

界面活性剤と組み合わせた、請求項 66 ~ 68 の何れかに記載の使用。

10

【請求項 70】

前記反応が、場合により炭素原子 4 ~ 20 個を有するジエン 1 種以上と組み合わせた炭素原子 2 ~ 12 個を有する - オレフィン 1 種以上の付加重合である、請求項 44 に記載の使用。

【請求項 71】

触媒活性 5 配位金属鎖体が請求項 27 に記載の一般式 (I B) を有する鎖体である、請求項 70 に記載の使用。

【請求項 72】

場合により炭素原子 4 ~ 20 個を有するジエン 1 種以上と組み合わせた炭素原子 2 ~ 12 個を有する - オレフィン 1 種以上の付加重合のための触媒系であって、下記要素：

20

- (A) 請求項 27 に記載の一般式 (I B) を有する鎖体、
- (B) 化合物 (A) と反応することによりそのイミン部分を金属アミン構造に変換する能力を有する化合物、および、
- (C) 化合物 (A) と反応することによりイオン対を形成する能力を有する化合物、を含む、触媒系。

【請求項 73】

請求項 27 に記載の 5 配位金属鎖体の担体への共有結合に適する誘導体であって、 R' および/または R'' が下記式：

【化 3】



30

(式中、

- R_{20} は C_{1-6} アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、前記基は場合により、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルチルスルホニル、 C_{1-20} アルキニルスルホニル、 C_{1-20} アルキルチオ、アリールオキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R_{24} 1 個以上で置換されており；

40

- D は酸素、イオウ、ケイ素、アリーレン、メチレン、 $CH R_{24}$ 、 $C(R_{24})_2$ 、 NH 、 NR_{24} および PR_{24} からなる群より選択される二価の原子または基であり；

- R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は各々独立して水素、ハロゲンおよび R_{24} からなる群より選択され；

- n は 1 ~ 20 の整数であるが；

ただし、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} の少なくとも 1 個は C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキニルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオおよびアリールオキシからなる群より選択される)

を有する基で置き換えられるか置換されている、誘導体。

50

【請求項 7 4】

R' が 3 - (トリエトキシシリル) プロピル基で置き換えられるか置換されている、請求項 7 3 に記載の誘導体。

【請求項 7 5】

下記要素：

(a) 請求項 7 3 または 7 4 に記載の誘導体、および、

(b) 担体、

の共有結合の生成物を含む不均一触媒反応において使用するための、支持された触媒。

【請求項 7 6】

前記担体が無機の酸化物 1 種以上を含む、請求項 7 5 に記載の支持された触媒。

10

【請求項 7 7】

前記担体がシリカ、ジルコニア、アルミノシリカ、天然および合成のゼオライト、およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 7 6 または 7 6 に記載の支持された触媒。

【請求項 7 8】

前記担体が有機重合性物質である、請求項 7 5 に記載の支持された触媒。

【請求項 7 9】

前記担体が、芳香族環が C₁₋₆ アルキル、C₃₋₁₀ シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールから選択される基 1 個以上で置換されているポリスチレン樹脂またはその誘導体である、請求項 7 8 に記載の支持された触媒。

20

【請求項 8 0】

直接または間接的にスペーサー分子を介して、その N および / または Z 原子により、および / または、R'、R'' または R''' が官能基を担持している場合は前記官能基により、コア分子に各々結合している、請求項 2 7 ~ 3 4、3 9 および 4 0 の何れかに記載の化合物 2 種以上を含む、デンドリマー物質。

【請求項 8 1】

請求項 8 0 に記載のデンドリマー物質であって、コア分子が下記要素：

- アリール、ポリアリール、C₁₋₂₀ アルキル、シクロアルキルおよび複素環シクロアルキル基、および、

- 式 A (R₂₀)_n X_{3-n}、ただしここで R₂₀ は C₁₋₆ アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C₃₋₈ シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、前記基は場合により、C₁₋₂₀ アルキル、C₂₋₂₀ アルケニル、C₂₋₂₀ アルキニル、C₁₋₂₀ カルボキシレート、C₁₋₂₀ アルコキシ、C₂₋₂₀ アルケニルオキシ、C₂₋₂₀ アルキニルオキシ、C₂₋₂₀ アルコキシカルボニル、C₁₋₂₀ アルキスルホニル、C₁₋₂₀ アルキスルフィニル、C₁₋₂₀ アルキルチオ、アリールオキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R₂₄ 1 個以上で置換されており；A は周期律表の III A 族の元素または窒素であるもの、または式 G (R₂₀)_n X_{4-n}、ただし G が IV A 族の元素であるもの、または、式 J (R₂₀)_n X_{5-n}、ただし J が窒素以外の V A 族の元素であるもの、ただし、前記式において X は水素またはハロゲンであるもの；または式 E (R₂₀)_n X_{2-n}、ただし E が VI A 族の元素であるもの、を有する基、および、

30

- 周期律表の II B、III B、IV B、VB、VI B、VII B および VIII B 族の何れかの金属の遷移金属族化合物、からなる群より選択される、物質。

40

【請求項 8 2】

請求項 8 0 または 8 1 に記載のデンドリマー物質であって、スペーサー分子が一般式 R₂₀ - (CH₂) - D を有し、ここで R₂₀ は C₁₋₆ アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C₃₋₈ シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、前記基は場合により、C₁₋₂₀ アルキル、C₂₋₂₀ アルケニル、C₂₋₂₀ アルキニル、C₁₋₂₀ カルボキシレート、C₁₋₂₀ アルコキシ、C₂₋₂₀ アルケニルオキシ、C₂₋₂₀ アルキニルオキシ、C₂₋₂₀ アルコキシカルボニル、C₁₋₂₀ アルキスルホニル、C₁₋₂₀ アルキスルフィニル、C₁₋₂₀ アルキルチ

50

オ、アリールオキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R_{24} 1 個以上で置換されており；そして D は酸素、イオウ、ケイ素、アリーレン、メチレン、 CHR_{24} 、 $C(R_{24})_2$ 、 NH 、 NR_{24} および PR_{24} からなる群より選択されるにかの原子または基である、物質。

【請求項 83】

第 1 のオレフィンを少なくとも 1 種の第 2 のオレフィンに、または、直鎖オレフィンのオリゴマーまたは重合体に転移させるための触媒としての請求項 80 ~ 82 の何れかに記載の dendrimer 物質の使用であって、前記触媒が限外濾過による反応混合物からの除去に適するものである、使用。

【請求項 84】

図 4 に示す一般式 (IC) および (ID) の一方を有する 5 配位金属鎖体であって、式中、

- M、Z、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は請求項 27 において定義したものであり、
- y は 1 ~ 3 のであり、そして、
- R_{16} は中性の電子供与体である、鎖体。

【請求項 85】

図 4 に示す一般式 (IC) および (ID) の一方を有する 5 配位金属鎖体であって、式中、

- Z、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は請求項 27 において定義したものであり、
- M は鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、パナジウム、亜鉛、金、銀、コバルト、パラジウム、白金およびニッケルからなる群より選択される金属であり、
- y は 0 のであり、そして、
- R_{16} は中性の電子供与体である、鎖体。

【請求項 86】

ヘテロジアルル化合物からの 1 - ヘテロ - 2 , 4 - シクロペンタジエン化合物の合成のための、1 工程方法。

【請求項 87】

前記ヘテロジアルル化合物を、一方の金属はカルベン配位子、多座配位子および他の配位子 1 個以上に対して 5 配位であり、他方の金属は中性の配位子 1 個以上およびアニオン性配位子 1 個以上に対して 4 配位である 2 金属鎖体以上と接触させる、請求項 86 に記載の金属。

【請求項 88】

前記 1 - ヘテロ - 2 , 4 - シクロペンタジエン化合物がピロール、フラン、チオフェンおよび誘導体からなる群より選択される、請求項 86 または 87 に記載の方法。

【請求項 89】

アルキル基が炭素原子 1 ~ 4 個を有する、ジアルキルジアルルアミノメチルホスホネート。

【請求項 90】

アルキル基が炭素原子 1 ~ 4 個を有する、ジアルキル 1 H - ピロール - 1 - イルメチルホスホネート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオレフィン転移反応、原子転移または基転移のラジカル重合または付加反応およびビニル化反応における触媒成分として有用な金属鎖体に関する。本発明はまた、好ましくは該金属鎖体の置換基クラスに関して、中程度の温度において高い活性を有する - オレフィン、および場合により共役ジエンの重合のための触媒系の成分としてのその使用

10

20

30

40

50

に関する。本発明はまた、リビング重合により極めて狭小な分子量分布を有する重合体を得ることに関する。本発明はまた、該金属鎖体の製造方法、および、このような方法に関する新規な中間体に関する。本発明はまた、担体に共有結合するのに適する該金属鎖体の特定の誘導体に関し、該共有結合の産物は不均一触媒反応のための支持された触媒として有用である。本発明はまた、ジアリル化合物からのピロール、フランおよびチオフェン化合物の直接 1 工程合成に関する。最後に、本発明は、限外濾過による反応混合物から除去できる触媒であるコア分子に結合した金属鎖体を含む dendrimer 物質に関する。特に本発明は N - 複素環カルベン配位子を担持したルテニウムアルキリデン複合体のシッフ塩基誘導体、その製造方法、および、非環状モノオレフィン、ジエン、環状オレフィンおよびアルキン等の多くの不飽和炭化水素の転移のための触媒としてのその使用に関する。

10

【背景技術】

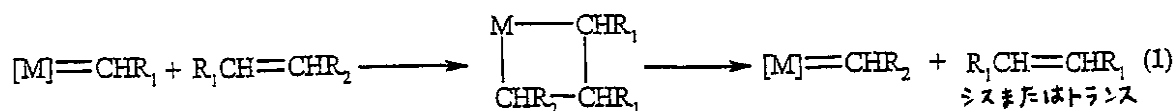
【0002】

オレフィン転移は重要な工程として第 1 のオレフィンおよび第 1 の遷移金属アルキリデン鎖体の間の反応により不安定な中間体であるメタロシクロブタン環を形成し、これを次に第 2 のオレフィンおよび第 2 の金属アルキリデン鎖体に下記式 (1) に従って変換することを含む触媒過程である。この種の反応は可逆的であり、相互に競合的であるため、全体的な結果はそれら各々の速度、そして、揮発性または不溶性の生成物の形成が起こる場合は、平衡の移動に大きく依存している。

【0003】

【化 1】

20



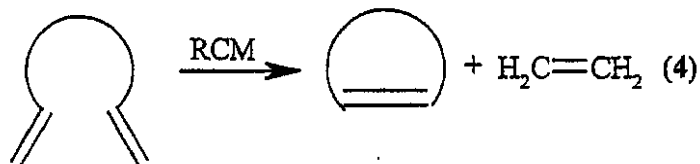
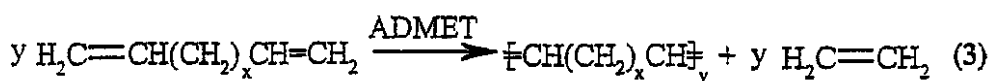
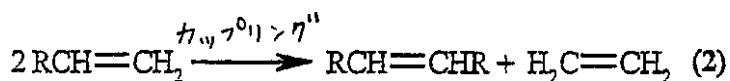
【0004】

モノオレフィンまたはジオレフィンの転移反応の数種の非限定的な例を以下の式 (2) ~ (5) に示す。式 (2) におけるエチリデン等の生成物の系からの除去は、所望の転移反応の過程および/または速度を劇的に変化させるが、それはエチレンがアルキリデン鎖体と反応してメチレン ($M = CH_2$) 鎖体を形成し、これがアルキリデン鎖体のうち最も反応性が高く最も安定性が低いためである。

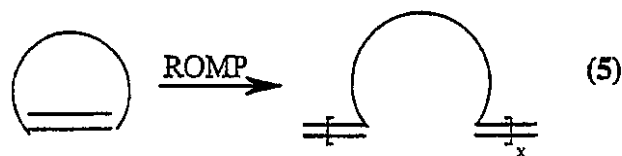
30

【0005】

【化 2】



40



【0006】

本発明もカップリング (式 2) よりも潜在的に利点の大きいものは 2 種の異なる末端オ

50

レフィン間の交差カップリングである。ジエンの関与するカップリング反応は直鎖および環状の二量体、オリゴマーおよび最終的には直鎖または環状の重合体をもたらす(式3)。一般的に後者の反応は非乾式ジエン転移(以後A D M E Tと称する)と呼ばれており、これは極めて高濃度の溶液において、またはバルクにおいて好都合であるのに対し、環化は低濃度において好都合である。ジエンの分子内カップリングが環状アルケンが生成するように起こる場合、公邸は閉環転移(以後R C Mと称する)と呼ばれる(式4)。環状オレフィンが開環し、オリゴマー化または重合体化することがえきる(式5に示す開環転移重合(以後R O M Pと称する))。アルキリデン触媒が成長中の重合体鎖における炭素炭素二重結合に対するよりも環状オレフィン(例えばノルボルネンまたはシクロブタン)に対してより急速に反応する場合、「リビング開環転移重合」が起こり、即ち、重合反応中またはその後に、殆ど停止が起こらない。

10

【0007】

明確に定義された単一成分の金属カルベン鎖体の大多数の触媒系が調製され、オレフィン転移において利用されている。オレフィン転移における1つの大きい発展はG r u b b s等によるルテニウムおよびオスミウムのカルベン鎖体の発見であった。米国特許第5, 977, 393号はこのような化合物のシッフ塩基を開示しており、これはオレフィン転移触媒として有用であり、金属が中性の電子供与体、例えばと反応リールホスフィンまたはトリ(シクロ)アルキルホスフィンにより、そして、アニオン性の配位子により配位されている。このような触媒は進歩した熱安定性を有する一方で極性プロトン性溶媒中においても転移活性を維持している。これらは塩酸ジアリルアミンを塩酸ジヒドロピロールに環化することもできる。G r u b b sのカルベン鎖体に関して解決すべき問題点は(i)触媒の安定性の改善(即ち分解を遅延させること)と同時に転移活性を改善すること、および、(ii)このような触媒を使用することにより達成可能な有機生成物の範囲を拡張すること、例えば高度に置換されたジエンを開環してトリおよびテトラ置換されたオレフィンとする能力を与えること、である。

20

【0008】

一方、リビング重合系はアニオン性およびカチオン性の重合について報告されているが、その産業上の応用は、高純度の単量体および溶媒、反応開始剤および無水条件の必要性から、限定されていた。これとは対照的に、フリーラジカル重合は大きい分子量の重合体を得るための最もよく知られた商業的方法である。酸素が存在しないことを必要とするが水の存在下で実施できる比較的単純な実験条件下で広範な種類の単量体をラジカル重合および共重合することができる。しかしながらフリーラジカル重合方法は誤制御された分子量と高い多分散性を有する重合体を形成してしまうことが多い。従ってリビング重合とラジカル重合を組み合わせることは、極めて好都合なことであり、(1)原子または基の転移経路、および(2)ラジカル中間体の関与する米国特許第5, 763, 548号の原子(または基)転移ラジカル重合法(以後A T R Pと称する)により達成されている。この種のリビング重合では転移および停止等の鎖切断反応が実質的に存在せず、分子量、分子量分布および末端官能基等の大分子構造の種々のパラメーターの制御が可能である。これはまた種々の共重合体、例えばブロックおよび星型共重合体の調製も可能とする。リビング/制御ラジカル重合は種々の不活性の種との平衡状態においてラジカルの低い定常状態濃度を要する。これは種々の遷移金属家具物と重合開始剤、例えばアルキルハライドまたはハロアルキルエステルとの間の酸化還元反応において成長中のラジカルの可逆的形成に基づいた新しい重合開始系を使用することができる。A T R Pは不活性種中の炭素とハロゲンの共有結合の可逆的な遷移金属触媒性の切断を介して樹立された、増幅中のラジカルと不活性種との間の動的な平衡に基づいている。この概念を利用した重合系は、必要な平衡を樹立するために、例えば銅、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウムおよび鉄の鎖体を用いて開発されている。

30

40

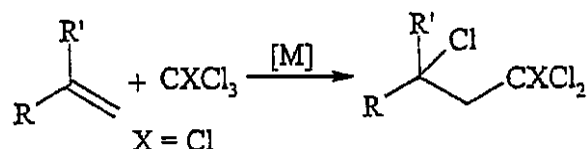
【0009】

A T R Pの開発により、K h a r a s h反応に関する関心が近年更に高まり、これは以下のスキーム：

50

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】



【 0 0 1 1 】

に従ったラジカル機序によるオレフィンを経たポリハロゲン化アルカンの付加よりなるものである。

10

【 0 0 1 2 】

A T R PはK h a r a s h反応に極めて近似しているため原子転移ラジカル付加（以後A T R Aと称する）とも呼ばれている。

【 0 0 1 3 】

オレフィン転移反応におけるルテニウムアルキリデン錯体の効率はA T R PおよびA T R Aにおけるその活性に反比例していること、即ちオレフィン転移反応のための最も効率的なA T R PおよびA T R Aにおいて最も低い活性を示すことが実験によりわかっている。従って、オレフィン転移反応およびA T R PおよびA T R Aの両方において高い効率を示すことのできる触媒成分が当該分野において必要とされている。更にまた、極めて穏やかな条件下、例えば室温においてオレフィン転移反応を開始することのできる触媒成分が当該分野で必要とされている。最後に、高い効率でビニル化反応を開始することのできる触媒成分も当該分野で必要とされている。

20

【 0 0 1 4 】

更にまた、米国特許第5,977,393号の触媒を得るための現在使用可能な合成経路はルテニウムビスホスファンカルベンの変換を介して進行するため、等しいか更に良好の性能特性を有するが、他の遷移金属を含むより安価で容易に入手可能な原料から直接合成できる触媒の開発がなお、当該分野で必要とされている。

【 0 0 1 5 】

ポリ - - オレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンとプロピレンおよび/またはブタン - 1 - エンの共重合体は、全ての種類の押し出し、共押し出しおよび金型成型物等の種々の分野において極めて広範に使用されている。種々の物理学的特性を有するポリ - - オレフィンの必要性はますます増大している。更にまた、その生産性を改善するために、触媒量当たりのポリオレフィンの収量の増大および連続製造の期間に渡る触媒活性の維持も重要な要件である。W O 0 2 / 0 2 6 4 9号は（A）イミン構造部分を含む2座配位子を有する好ましくは遷移金属がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである遷移金属化合物、（B - 1）化合物（A）と反応して該イミン構造部分を金属アミン構造に変換できる還元能を有する化合物、および、（B - 2）化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物を含むオレフィン重合触媒系を開示している。しかしながら、W O 0 2 / 0 2 6 4 9号は金属がカルベン配位子に対して配位している遷移金属化合物を記載していない。W O 0 2 / 0 2 6 4 9号の記載について、オレフィン重合活性とその維持を改善する必要性がなお当該分野に存在する。

30

40

【 0 0 1 6 】

上記した必要性の全ては本発明により達成されるべき種々の目的を構成するものである。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 7 】

本発明は改変されたオレフィン転移触媒は、従来技術のルテニウムおよびオスミウムのシッフ塩基誘導体、または他の遷移金属の相当する誘導体を修飾することにより、p K_a

50

が少なくとも 15 である制限立体障害基を配位子として与えることにより、および / または、縮合芳香族環系を形成するカルベン配位子を与えることにより、および / またはカルベン配位子としてクムリリデン基を与えることにより、得ることができるという、予測できなかった発見に基づいている。好都合にも、このようなルテニウム、オスミウムおよび他の遷移金属の修飾されたシッフ塩基誘導体は従来技術の触媒よりもより安価で入手の容易な原料から直接製造してよい。本発明はまたルテニウム、オスミウムおよび他の遷移金属のこのように修飾されたシッフ塩基誘導体が効率的なオレフィン転移触媒であるのみならず、A T R P または A T R A 並びにビニル化反応、例えばエノール - エステル合成等の原子 (または基) 転移のラジカル反応の触媒または開始において極めて効率的な成分であるという予測できなかった発見に基づいている。本発明の別の予測できなかった発見は、従来技術のルテニウムおよびオスミウムの特定のシッフ塩基誘導体並びに他の遷移金属の相当する誘導体はまた、A T R P または A T R A 並びにビニル化反応、例えばエノール - エステル合成等の原子 (または基) 転移のラジカル反応の触媒または開始において使用してよいという点である。更にまた本発明には、新規な触媒活性修飾シッフ塩基誘導体を調製するための方法に使用される新規な中間体が包含される。本発明の更に別の特徴は、触媒活性シッフ塩基誘導体およびこれを支持するのに適する担体を含む不均一触媒反応において使用するための支持された触媒を包含する。特に本発明はシッフ塩基の金属鎖体を更に化学修飾することにより多孔性の無機固体 (例えば非晶質または類似級品性の物質、結晶性モレキュラーシーブまたは変性層状物質、例えば無機酸化物) または有機性の重合体樹脂等の担体への共有結合に適するものとした誘導体を提供する。本発明の別の特徴は、限外濾過により反応混合物から触媒を良好に除去するために、触媒活性シッフ塩基誘導体 2 種以上がコア分子に結合しているデンドリマー物質を包含する。最後に、本発明の別の発見は、遷移金属の特定の 2 金属シッフ塩基が、相当する 1 金属シッフ塩基触媒とは異なり、ジヒドロピロール、ジヒドロフランまたはジヒドロチオフェン化合物を用いて反応を終了することなくジアリル化合物からのピロール、フランおよびチオフェン化合物の直接 1 段階合成を触媒することができるという点である。更に別の本発明の発見は、中等度の温度で高い活性を有する - オレフィンおよび共役ジエンの重合のための触媒系の成分として特定の金属化合物を使用してよいという点である。

10

20

【0018】

(定義)

30

本明細書においては鎖体または配位化合物という用語は、金属 (アクセプター) と、それぞれが非金属の原子またはイオンを含む、配位子と呼ばれる数種の中性分子またはイオン化合物 (ドナー) との間のドナー - アクセプター機序またはルイス酸 - 塩基反応の結果物を指す。孤立電子対を有する原子 1 個以上を有する配位子を多座配位子と呼ぶ。

【0019】

本明細書においては、 C_{1-6} アルキルという用語は、炭素原子 1 ~ 6 個を有する直鎖または分枝鎖の飽和炭化水素の 1 価の基を意味し、例えばメチル、エチル、プロピル、 n - ブチル、1 - メチルエチル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、2 - メチルブチル、 n - ペンチル、ジメチルプロピル、 n - ヘキシル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル等であり; C_{2-6} アルキルとは炭素原子 2 ~ 6 個を有する類縁の基を意味する等である。

40

【0020】

本明細書においては、 C_{1-6} アルキレンという用語は上記定義した C_{1-6} アルキルに相当する 2 価の炭化水素基を意味する。

【0021】

本明細書においては、 C_{3-10} シクロアルキルという用語は、炭素原子 3 ~ 8 個を有する単環の脂肪族基を意味し、例えばシクロプロピル、シクロオクチル等であり、または、炭素原子 7 ~ 10 個を有する C_{7-10} 多環式脂肪族基、例えばノルボルニルまたはアダマンチルである。

【0022】

50

本明細書においては、 C_{3-10} シクロアルキレンという用語は上記定義した C_{3-10} シクロアルキルに相当する2価の炭化水素基を意味する。

【0023】

本明細書においては、アリールという用語はモノ-またはポリ芳香族の1価の基、例えばフェニル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル、アダマンチル、フェナントラシル、フルオランテニル、クリセニル、ピレニル、ピフェニリル、ピセニル等であり、例えば縮合ベンゾ- C_{5-8} シクロアルキル基、例えばインダニル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレニル、フルオレニル等を含む。

【0024】

本明細書においては、ヘテロアリールという用語は窒素、酸素、イオウおよびリンからなる群より各々独立して選択されるヘテロ原子1個以上を含むモノ-またはポリ複素芳香族の1価の基を意味し、例えばピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、トリアジニル、トリアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、ピロリル、フリル、チエニル、インドリル、インダゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、キノリル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、キサントニル、プリニル、ベンゾチエニル、ナフトチエニル、チアントレニル、ピラニル、イソベンゾフラニル、クロメニル、フェノキサチエニル、インドリジニル、キノリニル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、シンノリニル、プテリジニル、カルボリニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、ピロリニル、ピロリジニル等、およびこれらの全ての可能な異性体

10

20

【0025】

本明細書においては C_{1-6} アルコキシという用語は酸素原子に結合した C_{1-6} アルキル基を意味し、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等が挙げられ； C_{2-6} アルコキシとは炭素原子2~6個を有する類縁の基を意味する等である。

【0026】

本明細書においてはハロゲンという用語はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選択される原子を意味する。

【0027】

本明細書においては、 C_{1-20} アルキルという用語は、 C_{1-6} アルキル（前述の通り定義される）および炭素原子7~20個を有するより高級のその類縁体、例えばヘプチル、エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル等を含む。

30

【0028】

本明細書においては、ポリハロ C_{1-20} アルキルという用語は、各々の水素原子が独立して、ハロゲン（好ましくはフッ素または塩素）で置換されている C_{1-20} アルキルとして定義され、例えばジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、オクタフルオロペンチル、ドデカフルオロヘプチル、ヘプタデカフルオロオクチル等である。

【0029】

本明細書においては、 C_{2-20} アルケニルという用語は、2重結合1個を含みかつ炭素原子2~20個を有する直鎖または分枝鎖の炭化水素基として定義され、例えばビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、3-メチル-2-ブテニル、3-ヘキセニル、2-ヘキセニル、2-オクテニル、2-デセニル、および全ての可能なこれらの異性体であり、そして更に、 C_{4-20} シクロアルケニル、即ち二重結合1個以上を含み炭素原子4~20個を有する環状炭化水素基、例えばシクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロペンタジエニル、シクロオクタトリエニル、ノルボルナジエニル、インデニル等が包含される。

40

【0030】

本明細書においては、 C_{2-20} アルキニルという用語は、3重結合1個以上を含みかつ炭

50

素原子 2 ~ 20 個を有する直鎖または分枝鎖の炭化水素基として定義され、例えばアセチレニル、2 - プロピニル、3 - ブチニル、2 - ブチニル、2 - ペンチニル、3 - ペンチニル、3 - メチル - 2 - ブチニル、3 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル等および全ての可能なこれらの異性体が挙げられる。

【0031】

本明細書においては、 C_{1-20} アルコキシという用語は、炭素原子 20 個までを有する C_{1-6} アルコキシ（上記のとおり定義される）のより高級の類縁体を意味し、例えばオクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、オクタデシルオキシ等が挙げられる。

【0032】

本明細書においては、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムという用語は、それぞれ上記のとおり定義される C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール基に結合した 4 配位の窒素原子を意味する。

10

【0033】

本明細書においては、「制限（コンストレイント）立体障害」という用語は、その運動が制限された基または配位子、通常は分枝鎖または置換された基または配位子、即ち、その基の大きさにより、X 線回折により測定可能な分子の歪（角歪または結合の伸長）が生じるような基を指す。

【0034】

本明細書においては、「エナンチオマー」という用語は、少なくとも 80 %、好ましくは少なくとも 90 %、そしてより好ましくは少なくとも 98 % の光学純度（当該分野で標準的な方法で測定した場合）を有する、本発明の化合物の各々独立した光学活性型を意味する。

20

【0035】

本明細書においては、「溶媒和物」という用語は、プロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒および非極性溶媒、例えば芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、アミドおよび水からなる群より選択される溶媒の分子との本発明の金属鎖体の会合を指す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

（発明の詳細な説明）

30

その最も広範な解釈において、本発明は、カルベン配位子、多座配位子および他の配位子 1 個以上を含み、該他の配位子の少なくとも 1 個が pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子である 5 配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物またはそのエナンチオマーに関する。この 5 配位金属鎖体は 1 金属鎖体または 2 金属鎖体であって、中性の配位子 1 個以上およびアニオン性の配位子 1 個以上に対して一方の金属が 5 配位であり、もう一方が 4 配位であるものであってよい。後者の場合には金属 2 個は同じかまたは異なっていてよい。多座配位子は 2 座配位子であってよく、その場合は本発明の金属鎖体は他の配位子 2 個を含み、または 3 座配位子であってよく、その場合は金属鎖体は他の配位子 1 個を含む。

【0037】

40

好ましくは本発明の 5 配位金属鎖体中の金属は、周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属である。より好ましくは、該金属はルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、パラジウム、白金、ロジウム、バナジウム、亜鉛、カドミウム、水銀、金、銀、ニッケルおよびコバルトからなる群より選択される。

【0038】

好ましくは本発明の 5 配位金属鎖体の多座配位子は金属の配位に使用されるヘテロ原子少なくとも 2 個を含む。より好ましくは、ヘテロ原子 2 個のうちの少なくとも 1 個が窒素原子である。最も好ましくは、ヘテロ原子 2 個のうちの 1 個が窒素原子であり、もう一方のヘテロ原子が酸素原子である、

50

本発明の 5 配位金属鎖体のカルベン配位子はアレニリデン配位子、クムレニリデン配位子、例えばブタン - 1 , 2 , 3 - トリエニリデン、ペンタ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラニリデン等である。

【 0 0 3 9 】

鎖体を有機溶媒の存在下に使用する場合に特に有用な 1 つの特徴において、本発明の 5 配位金属鎖体中に存在する該他の配位子の 1 個はアニオン性配位子であり、アニオン性配位子という用語の意味は当該分野で従来用いられているものであり、そして好ましくは、米国特許第 5 , 9 7 7 , 3 9 3 号の定義と合致するものである。鎖体を水の存在下に用いる場合に特に有用な別の特徴において、該他の配位子の 1 個はアニオンと会合したカチオン性種である。後者の目的のために適するアニオンはテトラフルオロボレート、テトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、アルキル基がハロゲン原子 1 個以上で置換されていて良いアルキルスルホネートおよびアリールスルホネートからなる群より選択される。このようなカチオン性種において金属と配位するために適する溶媒はプロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒および非極性溶媒、例えば芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、アミド、水またはからなる群より選択される。

10

【 0 0 4 0 】

より典型的には、本発明の金属鎖体の中枢的特徴である pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子は誘導体であって、水素原子の 1 個以上が非イオン性プロホスファトランスーパー塩基またはイミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ビス (イミダゾリン - 2 - イリデン)、ビス (イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベンの制限立体障害を与える基により置換されているものである。

20

【 0 0 4 1 】

本発明は更に、(i) 多座配位子および他の配位子 1 個以上を含み、該他の配位子の少なくとも 1 個が pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子である 4 配位金属鎖体を、(i i) アルキニル化合物、ジアゾ化合物およびジアルキニル化合物からなる群より選択される反応体、ただし該反応体は金属に対するカルベン配位子を与えることができるもの、と反応させることにより 5 配位 1 金属鎖体を製造する工程を含む、前述において開示した 5 配位金属鎖体の製造方法を提供する。本発明はまた、5 配位金属鎖体の別の製造方法を提供し、これは、下記工程：

30

- (i) 多座配位子、および、 pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子以外であり、カルベン配位子以外である他の配位子 1 個以上を含む 4 配位金属鎖体を、(i i) アルキニル化合物、ジアゾ化合物およびジアルキニル化合物からなる群より選択される反応体、ただし該反応体は金属に対するカルベン配位子を与えることができるもの、と反応させることにより 5 配位 1 金属鎖体を製造する第 1 の工程、および、次に、

- 第 1 の工程で得られた 5 配位 1 金属鎖体を、 pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基を含む種と、 pK_a が少なくとも 15 である該制限立体障害基を含む種がカルベン配位子以外の他の配位子の 1 個の変わりに金属に対して配位できるような条件下で、反応させる第 2 の工程、を包含する。

40

【 0 0 4 2 】

両方の方法とも、1 金属または 2 金属の何れかに関わらず本発明の全ての金属鎖体に適用される。

【 0 0 4 3 】

本発明の 5 配位金属鎖体が一方の金属が 5 配位であり、そしてもう一方の金属が 4 配位である 2 金属鎖体である場合、上記方法の各々は好ましくは更に、あらかじめ製造された 5 配位 1 金属鎖体を、各金属が 4 配位である 2 金属鎖体と反応させる工程を更に含む。こ

50

のような反応性 4 配位 2 金属鎖体は例えば $[RuCl_2(p\text{-クメン})]_2$ またはその類縁体等の 2 量体構造であってよい。或いは、反応性 4 配位 2 金属鎖体はテルベネンをルテニウム、ロジウムまたはコバルトの 3 塩化物と接触させることによりインサイチュで形成してよい。該反応性 4 配位 2 金属鎖体は該 5 配位金属鎖体の金属と同じかまたは異なっていてよい。

【0044】

上記した全ての方法において、各金属は独立して、周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される。

【0045】

特定の実施形態において、上記一般的方法の第 1 工程において使用される 5 配位金属鎖体は、アニオン性配位子 1 個を含むことによりアニオン性配位子 1 個を含む 5 配位 1 金属鎖体を与え、該方法が更に、該 5 配位 1 金属鎖体を塩と溶媒の存在下に反応させることにより該 5 配位 1 金属鎖体から該アニオン性配位子を抽出する工程を包含し、これによりアニオンと会合したカチオン性種である 5 配位 1 金属鎖体を形成し、その際金属が溶媒に対して配位する。

10

【0046】

別の実施形態においては、本発明は多座配位子配位子および他の配位子 1 個以上を含む 4 配位 1 金属鎖体であって、該他の配位子の少なくとも 1 個が pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害配位子である上記鎖体を提供する。このような 4 配位 1 金属鎖体は意外にも触媒成分を製造するための中間体として有用であるのみではなく、ROMP、ATR

20

【0047】

より特異的には、本発明は図 3 に示す一般式 (IA) および (IB) の 1 つを有する金属鎖体から選択される 5 配位金属鎖体であって、該式中、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属、好ましくはルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、バナジウム、亜鉛、金、銀、ニッケルおよびコバルトから選択される金属であり；

- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；

30

- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルコキシシリル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、該基各々（水素でない場合）は、場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルキルシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されており；

40

- R' は一般式 (IA) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (IB) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、該アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；

- R_2 はアニオン性配位子であり；

- R_3 はおよび R_4 は各々、水素または C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル C_{1-20} アルキルス

50

ルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される基であり；

- R' および R_3 および R_4 の一方は相互に結合して2座の配位子を形成し；
- R'' および R''' は相互に結合して窒素、リン、砒素およびアンチモンからなる群より選択されるヘテロ原子を含む脂肪族の環系を形成し；
- R_3 および R_4 は一緒になって縮合芳香族環系を形成し、そして、
- y は M と R_3 および R_4 を担持した炭素原子との間の sp^2 炭素原子の数を示し、そして0～3の整数であるもの、その塩、溶媒和物およびエナンチオマーを提供する。

【0048】

本発明の化合物の上記した定義において、基 R_1 は制限立体障害を与える能力により、そして、その pK_a 値により制限されるのみであり、後者は当該分野において従来どおり定義され測定されるものである。このような R_1 基の非限定的な例としては、制限立体障害を与える基で水素原子1個以上が置換されている以下の高 pK_a 基の誘導体を包含する。

- イミダゾール - 2 - イリデン ($pK_a = 2.4$)、
- ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン (pK_a は2.4より高値)、
- オキサゾール - 2 - イリデン、
- チアゾール - 5 - イリデン、
- チアゾール - 2 - イリデン、
- ピロリリデン ($pK_a = 17.5$)、
- ピラゾリリデン、
- ジヒドロピロリリデン、
- ピロリリジニリデン ($pK_a = 4.4$)、
- ビス(イミダゾリン - 2 - イリデン)およびビス(イミダゾリジン - 2 - イリデン)
- インドリリデン等のベンゾ縮合誘導体 ($pK_a = 1.6$)、および、
- 非イオン性プロホスファートランスーパー塩基、例えば米国特許第5,698,737号に記載のもの、好ましくは、Verkadeスーパー塩基として知られているトリメチリトリアザプロホスファートラン $P(CH_3NCH_2CH_2)_3N$ 。

【0049】

制限立体障害基は例えば分枝鎖または置換された R' 基、例えば t -ブチル基、置換された C_{3-10} シクロアルキル基、 C_{1-6} アルキル置換基1個以上を有するアリール基(例えば2,4,6-トリメチルフェニル(メシル)、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリイソプロピルフェニルまたは2,6-ジイソプロピルフェニル)または C_{1-6} アルキル置換基1個以上を有するヘテロアリール基(例えばピリジニル)である。

【0050】

本発明の化合物の上記定義において、基 R_2 はアニオン配位子、好ましくは C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、アリールアンモニウム、ハロゲン(好ましくは塩素)およびシアノからなる群より選択される。

【0051】

本発明のカルベン配位子について以下に詳述する。第1に従来技術のシッフ塩基とは異なり、1～3個の sp^2 炭素原子が金属 M と R_2 および R_3 基を担持する炭素原子との間に存在し、化合物のこのような種の各々について合成経路は製造工程に関して明細書中後述するとおり異なっている。即ち、アレニリデンまたはクムレニリデン等の不飽和炭素鎖(例えばブタン-1,2,3-トリエニリデン、ペンタ-1,2,3,4-テトラエニリデ

10

20

30

40

50

ン等)が該カルベン配位子内に存在してよい。製造経路の単純化のために、好ましい実施形態は $y = 2$ であるカルベン配位子よりなる。しかしながら、 $y = 1$ または $y = 3$ であるカルベン配位子を有する化合物を製造するための方法も提供される。従来技術のシッフ塩基誘導体の場合と同様、 y は 0 であっても良い。第 1 の好ましい実施形態は R_3 および R_4 の各々がフェニル基であるものよりなる。第 2 の好ましい実施形態においては、 R_4 および R_5 は一緒になって図 3 の式 (I V) を有する縮合芳香族環系を形成する。

【0052】

式 (I A) を有する本発明の化合物の上記した定義において、基 R' は好ましくはメチル、フェニルおよび置換されたフェニル (例えばジメチルプロモフェニルまたはジイソプロピルフェニル) から選択される。式 (I B) を有する本発明の化合物の場合は基 R' は好ましくはメチレンまたはベンジリデンである。

10

【0053】

本発明のより特定の実施形態においては、特に上記化合物がオレフィン転移反応において用いることを意図している場合は、 M は好ましくはルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタンおよびレニウムからなる群より選択される。

【0054】

本発明はまた式 (I A) および (I B) の一方を有する 5 配位金属鎖体の製造のための第 1 の方法であって、一般式 (I I A) または (I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし式中 M 、 Z 、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' および R_2 は一般式 (I A) および (I B) について上記した通り定義され、そして R_6 は脱離基であるものを、式 R_1Y を有する化合物、ただし式中 R_1 は前述の通り定義され、そして Y は脱離基であるものと反応させることにより、図 4 の一般式 (I I I A) または (I I I B) を有する中間体を形成すること、および、更に該中間体を下記物質：

20

- 式 $R_3R_4R_7CO-CH$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 および R_4 は一般式 (I A) および (I B) について上記した通り定義され、そして R_7 は水素、ヒドロキシルおよび R_3 からなる群より選択されるもの ($y = 2$ の場合)、
 - 式 $N_2CR_3R_4$ を有するジアゾ化合物、ただし R_3 および R_4 は前述の通り定義されるもの (y が 0 である場合)、
 - 式 R_3C-CH を有するアルキニル化合物、ただし R_3 は前述の通り定義されるもの (y が 1 の場合)、および、
 - 式 $R_{21}C-C-C-CR_{22}$ を有するジアルキニル化合物、ただし R_{21} および R_{22} は各々独立して水素およびトリアルキルシリルから選択されるもの (y が 3 の場合)、
- からなる群より選択される反応体と反応させること、を含む方法を提供する。

30

【0055】

上記した方法を実施するためには、脱離基 Y は当該分野で一般的に定義されるとおりであり (例えば Organic Chemistry, Structure and Function (1999), 3rd ed., W. H. Freeman & Co., New-York, p. 216 - 217, 227)、好ましくは水素、 C_{1-6} アルコキシ (例えば t -ブトキシ)、 PR_3 および NR_3 、ただし R_3 が前述の通り定義されるものからなる群より選択される。上記した通り、方法の第 2 の工程において使用される反応体は y の値により種ごとに異なる。例えば y が 2 である場合は、適当なアルキニル化合物は R_3 および R_4 の各々がフェニル基であり、そして R_7 がヒドロキシである化合物である。 y が 3 である場合は、適当なジアルキニル化合物はブタジインまたはテトラメチルシリルブタジインである。

40

【0056】

本発明はまた一般式 (I A) および (I B) の一方を有する 5 配位金属鎖体の調製のための第 2 の方法であって、第 1 の工程において、図 4 に示す一般式 (I I A) または (I I B) の一方を有する化合物、ただし式中 M 、 Z 、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' および R_2 は式 (I A) および (I B) に関して上記した通り定義され、そして R_6 は脱離基であるものを、下記物質：

50

- 式 $R_3 R_4 R_7 C O \quad C H$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 および R_4 は式 (I A) および (I B) に関して上記した通り定義され、そして R_7 は水素、ヒドロキシルおよび R_3 からなる群より選択されるもの ($y = 2$ の場合)、
 - 式 $N_2 C R_3 R_4$ を有するジアゾ化合物、ただし R_3 および R_4 は上記した通り定義されるもの (y が 0 である場合)、
 - 式 $R_3 C \quad C H$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 は上記した通り定義されるもの (y が 1 の場合)、および、
 - 式 $R_{21} C \quad C - C \quad C R_{22}$ を有するジアルキニル化合物、ただし R_{21} および R_{22} は各々独立して水素およびトリアルキルシリルから選択されるもの (y が 3 の場合)、
- からなる群より選択される反応体と反応させること、
 および、第 2 の工程において更に、第 1 の工程の反応生成物を、式 $R_1 Y$ を有する化合物、ただし式中 R_1 は上記した通り定義され、 Y は脱離基であるものと反応させること、を包含する上記方法を提供する。この第 2 の方法において、脱離基 Y の適当な例は第 1 の方法について開示したとおりである。

10

【 0 0 5 7 】

上記方法において、 R_6 は好ましくは芳香族および不飽和の脂環族基 (例えばシクロオクタジエニル、ノルボルナジエニル、シクロペンタジエニルおよびシクロオクタトリエニル) 基であり、該基は場合により C_{1-6} アルキル基 1 個以上で置換されたものである。このような基の適当な例はメチルプロピルフェニルであり、ここでフェニル基のメチルおよびイソプロピル置換基はパラ位にある。

20

【 0 0 5 8 】

本発明はまた、図 4 に示す一般式 (I I I A) または (I I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属、好ましくはルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、バナジウム、亜鉛、金、銀、コバルトおよびニッケルから選択される金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、該基各々は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されており；
- R' は一般式 (I I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、該アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；
- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；
- R_2 はアニオン性配位子である、上記鎖体、その塩、溶媒和物およびエナンチオマーを提供する。

30

40

【 0 0 5 9 】

本発明はまた、図 4 に示す一般式 (I I A) または (I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体、ただし、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属、好ましくはルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、バナジウム、亜鉛、金、銀、コバルトおよびニッケルから選択される金属であり；

50

- Zは酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；

- R' 、 R'' および R''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または R' および R'' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、各該基は場合によりハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1個以上、好ましくは1～3個で置換されているか、または、 R' および R''' は一緒になってアリールまたはヘテロアリール基を形成し、該基は、臭素、ヨウ素、 C_{2-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される置換基 R_5 1個、または、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル- C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル-アリールオキシシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 2個以上で置換されており；

- R' は一般式(IIA)を有する化合物中に含まれる場合は R' 、 R'' および R''' と同様に定義され、または、一般式(II B)を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、該アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1個以上で置換されており；

- R_2 はアニオン性配位子であり；

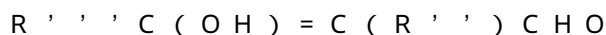
- R_6 は芳香族および不飽和の脂環族、好ましくはアリールおよび C_{4-20} シクロアルケニル(例えばシクロオクタジエニル、ノルボルナジエニル、シクロペンタジエニルおよびシクロオクタトリエニル)基であって、該基は C_{1-6} アルキル基1個以上で場合により置換されたものである、上記鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマーを提供する。

【0060】

中間体化合物の上記したクラスに関する R_1 および R_2 のより典型的な定義はそれぞれ一般式(IA)および(IB)の化合物に関して既に記載した。一般式(IIA)、(II B)、(IIIA)および(IIIB)を有するこのような化合物の全ては一般式(IA)および(IB)の一方を有する化合物を製造するための中間体として有用である。

【0061】

式(IIA)を有する中間体はまず、下記一般式：



を有するヒドロキシアルデヒド、例えばサリチルアルデヒド(Zが酸素の場合)または相当するチオアルデヒド(Zがイオウの場合)、アミノアルデヒド(Zが NR'''' の場合)、ホスフィノアルデヒド(Zが PR'''' の場合)、アルシノアルデヒド(Zが AsR'''' の場合)またはスチビノアルデヒド(Zが SbR'''' の場合)、ただしヒドロキシ、チオ、アミノ、ホスフィノ、アルシノまたはスチビノ基がアルデヒド基に対して位にあるものを、第1脂肪族または芳香族のアミンと縮合すること、次いで、得られたアルジミンを、例えば周期律表のIA、IIAまたはIIIA族の何れかの金属(例えばナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはタリウム)のアルコキシドとの反応によりその炎に変換すること、次いで、該塩を例えば $[\text{RuCl}_2(\text{p-クメン})]_2$ 等の不安定な配位子(例えばハロゲン)を有する金属鎖体と反応させることを包含するよく知られた方法と類似の方法で調製してよい。式(II B)を有する中間体の第2のクラスは、所望の5員のキレート配位子を得るためには、まずベンズアルデヒド等のアルデヒドを、o-ヒドロキシアニリン(Zが酸素の場合)、アミノチオール(Zがイオウの場合)、ジアミン(Zが NR'''' の場合)、アミノホスフィン(Zが PR'''' の場合)、アミノアルシン(Zが AsR'''' の場合)またはアミノスチピン(Zが SbR'''' の場合)の

場合)、ただしヒドロキシ、チオ、第2アミノ、ホスフィノ、アルシノまたはスチビノ基が第1アミノ基に対して1位にあるもののようなアミノアルコールと縮合させること、次に得られたアミジノをその塩に変換すること、そして次に該塩を上記化合物(IA)に関して示したものと同様の方法で不安定な配位子を有する金属鎖体と反応させることにより調製してよい。

【0062】

本発明はまた、下記成分：

- (a) 前記のとおり定義される触媒活性5配位金属鎖体、および、
- (b) 該触媒活性5配位金属鎖体(a)を支持するのに適する担体の支持量、を含む不均一触媒反応において使用するための支持された触媒を提供する。

10

【0063】

このような支持された触媒において、該担体は多孔性無機固体(シリカ、ジルコニア、アルミノシリカを包含する)、例えば非晶質または類似級品性の物質、結晶性モレキュラーシーブおよび変性層状物質、例えば無機酸化物1種以上および有機重合体樹脂、例えばポリスチレン樹脂およびその誘導体からなる群より選択してよい。

【0064】

本発明の触媒とともに用いてよい多孔性の無機固体はその触媒および収着活性を増強するこれらの物質の比較的大きい表面積に分子を接触可能とする開放微小構造を有する。これらの多孔性の物質は分類の根拠となるその微小構造の詳細を用いて3種の広範なカテゴリーに分類することができる。これらのカテゴリーは非晶質または類似級品性の物質、結晶性モレキュラーシーブおよび変性層状物質である。これらの物質の微小構造における詳細な相違点は物質の触媒および収着挙動における重要な相違として、並びにそれらの特徴付けるために用いられる種々の観察可能な特性、例えばその表面積、孔径およびこれらの孔径のばらつき、X線回折パターンの有無およびこのようなパターンの詳細、および、それらの微小構造を透過電子顕微鏡および電子回折法により検討する場合の物質の概観における相違として顕在化する。非晶質または類似級品性の物質は産業上の用途において長年に渡り使用されてきた多孔性無機固体の重要なクラスである。このような物質の典型的な例は触媒組成物において一般的に使用されている非晶質シリカおよび固体酸性触媒および石油精製触媒支持体として使用されている類似級品性遷移アルミナである。「非晶質」という用語は本明細書において長距離秩序(long range order)を有さない物質を指すが、ほぼ全ての物質が少なくとも局所的規模においてはある程度まで秩序を有しているため、幾分誤解を招く可能性がある。これらの物質を記載するために使用されている別の用語は「X線中立性(indifference)」である。シリカの微小構造は緻密な非晶質シリカの100~250オングストロームの粒子よりなり(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., vol. 20, 766-781(1982))、多孔性は粒子間の空隙より生じるものである。

20

30

【0065】

遷移アルミナ等の類似級品性物質もまた多孔性の広範な分布を有するが、数個のブロードなピークより通常はなる明確なX線回折パターンを有する。これらの物質の微小構造は濃縮されたアルミナ相の小さい結晶領域よりなり、物質の多孔性はこれらの領域の間の不規則な空隙によるものである(K. Wefers and Chanakya Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Technical Paper No. 19 Revised, Alcoa Research Laboratories, 54-59(1987))。何れの物質の場合も物質の孔径を制御する長距離秩序がないため、孔径の多様性は典型的に極めて高くなる。これらの物質の孔径は例えば約15~約200オングストロームの範囲内の孔部を含むメソポーラスな範囲と称される領域に属する。

40

【0066】

これらとは極めて対照的に、構造的に誤定義された固体は、物質の微小構造の厳密に反

50

復性の結晶の性質により制御されるため、その孔径分布が極めて狭い物質である。これらの物質は「モレキュラーシーブ」と呼ばれ、その最も重要な例はゼオライトである。天然および合成のゼオライトは共に、炭化水素変換の種々の形態のための触媒特性を有することが以前より明らかにされている。特定のゼオライト物質はX線回折により測定した場合明確な結晶構造を有する秩序化された多孔性の結晶性アルミノケイ酸塩であり、更に内部に多数のより小さい空洞があり、これが更に多数のより小さいチャンネルまたは孔により相互に連結されている。これらの空洞または孔は特定のゼオライト性物質内では均一な孔径を有する。これらの孔の寸法は特定の寸法の吸着分子は受領するがより大きい寸法のものは拒絶するようなものであり、これらの物質は「モレキュラーシーブ」として知られており、これらの特性を活用する多くの種類の方法において利用されている。このようなモレキュラーシーブは天然および合成のものの両方が広範な陽イオン含有結晶性ケイ酸塩を含む。これらのケイ酸塩は SiO_4 および周期律表IIIB族元素の酸化物、例えば AlO_4 の剛性の3次元骨格として説明でき、それらにおいては、4面体は酸素原子を共有することにより交差結合しており、これにより全てのIIIB族元素、例えばアルミニウム、および、IVB族元素、例えばケイ素の原子の酸素原子に対する割合は1:2となる。IIIB族元素、例えばアルミニウムを含む4面体の電子価は陽イオン、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンの結晶中に封入されることにより均衡化される。このことは、IIIB族元素、例えばアルミニウムの種々の陽イオン、例えばCa、Sr、Na、KまたはLiに対する比が1に等しい場合に示される。陽イオンの1種は従来の方法におけるイオン交換法を用いて別の種類の陽イオンに完全または部分的に交換してよい。このような陽イオン交換により、あるケイ酸塩の特性を適当な陽イオン選択により変化させることができる。これらのゼオライトの多くが文字または他の好都合な符号により命名されており、例えばゼオライトA（米国特許第2,882,243号）；X（米国特許第2,882,244号）；Y（米国特許第3,130,007号）；ZK-5（米国特許第3,247,195号）；ZK-4（米国特許第3,314,752号）；ZSM-5（米国特許第3,702,886号）；ZSM-11（米国特許第3,709,979号）；ZSM-12（米国特許第3,832,449号）；ZSM-20（米国特許第3,972,983号）；ZSM-35（米国特許第4,016,245号）；ZSM-23（米国特許第4,076,842号）；MCM-22（米国特許第4,954,325号）；MCM-35（米国特許第4,981,663号）；MCM-49（米国特許第5,236,575号）；およびPSH-3（米国特許第4,439,409号）が挙げられる。後者はまたPSH-3と称される物質の結晶性モレキュラーシーブ組成物およびヘキサメチレンイミン、層化されたMCM-56を合成するための指向性物質として機能する有機化合物の反応混合物からのその合成を記載している。別の構造要素を有する同様の組成物が欧州特許出願第293,032号に記載されている。ヘキサメチレンイミンはまた米国特許第4,954,325号において結晶性モレキュラーシーブMCM-22；米国特許第4,981,663号においてMCM-35；米国特許第5,236,575号においてMCM-49；そして米国特許第5,021,141号においてZSM-12の合成における使用について説明されている。モレキュラーシーブ組成物SSZ-25は米国特許第4,826,667号および欧州特許出願第231,860号に記載されており、該ゼオライトはアダマンタン第4アンモニウムイオンを含む反応混合物から合成されている。ゼオライト、REY、USY、REUSY、脱アルミニウム化Y、超疎水性Y、ケイ素高含有脱アルミニウム化Y、ZSM-20、Beta、L、シリコアルミオホスフェートSAPO-5、SAPO-37、SAPO-40、MCM-9、メタロアルミノホスフェートMAPO-36、アルミノホスフェートVPI-5およびメソポーラス結晶MCM-41からなる群より選択されるモレキュラーシーブ物質が本発明の支持された触媒内に含まれるのに適している。

【0067】

膨潤剤で隔離することができる層を含む特定の層化物質を支柱化（pillared）することにより高水準の多孔性を有する物質を得ることができる。このような層化物質の

例は粘土である。このような粘土は水で膨潤され、これにより粘度の層が水分子により隔離される。他の層化物質は水で膨潤できないが、特定の有機性の膨潤剤、例えばアミンおよび第4アンモニウム化合物により膨潤することができる。このような非水膨潤製の層化物質の例は米国特許第4,859,648号に記載されており、層化ケイ酸塩、マガダイト、ケニヤイト、トリチタネートおよびペロブスカイトが含まれる。非水膨潤性層化物質の別の例は特定の有機性の膨潤剤により膨潤できるものであり、米国特許第4,831,006号に記載の空隙部含有チタノメタレート物質が挙げられる。層化物質が一端膨潤すると、物質は、隔離された層の間にいおいてシリカ等の介在する熱安定性物質により支柱化される。上記した米国特許第4,831,006号および第4,859,648号は記載されている非水膨潤性層化物質を支柱化するための方法を記載しており、支柱化および支柱化された物質の定義に関して参照により本明細書に組み込まれる。層化物質の支柱化および支柱化された生成物を記載した他の特許には米国特許第4,216,188号；第4,248,739号；第4,176,090号；および第4,367,163号、および、欧州特許出願第205,711号が包含される。支柱化層化物質のX線回折パターンは膨潤および支柱化が通常は十分秩序化された層化微小構造を破壊する程度により変化する。一部の支柱化層化物質における微小構造の規則性はX線回折パターンの低角度領域における1つのピークのみが、支柱化物質内の層間反復に相当するd間隔において観察されるほど極端に破壊される。破壊度の低い物質は、全般的にこの基礎的リピートの秩序であるこの領域における数個のピークを示す。層の結晶構造によるX線の反射もまた場合により観察される。これらの支柱化層化物質内の孔径分布は非晶質および類似級品性の物質のものよりも狭小であるが、結晶骨格物質のものよりも広範である。

【0068】

本発明はまた上記した広範な許容範囲内または一般式(IA)および(IB)の1つ、好ましくは金属Mがルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステンおよびルテニウムからなる群より選択されるものを有する5配位金属鎖体、または、上記した単体を含む支持された触媒の、転移反応、原子転移ラジカル反応、付加重合反応およびビニル化反応からなる群より選択される反応における触媒成分としての使用を提供する。

【0069】

第1の実施形態において、該反応は第1のオレフィン(該第1のオレフィンとは異なる)少なくとも1種に、または、直鎖オレフィンオリゴマーまたは重合体または環状オレフィンに変換するための転移反応。即ち本発明は場合により適当な担体に支持された一般式(IA)および(IB)の1つを有する触媒活性金属カルベン化合物に第1のオレフィン少なくとも1種を接触させることを包含する転移反応を行う方法に関する。本発明の金属カルベン化合物の高水準の転移活性はこれらの化合物を配意させ、そして、全種類のオレフィンの間の転移反応を触媒する。本発明の金属カルベン化合物により可能となる反応の例は、例えば、環状オレフィンの開環転移重合、非環状ジエンの開環転移、非環状または環状のオレフィン少なくとも1種の関与する交差転移反応、および、オレフィン重合体の脱重合である。特に本発明の触媒は少なくとも3原子の環サイズの環状オレフィンを触媒することができる。このような転移反応において使用してよい環状オレフィンの例はノルボルネンおよびその機能的誘導体(例えば後述する実施例において説明するもの)、シクロブテン、ノルボルナジエン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロヘプタン、シクロオクタン、7-オキサノルボルネン、7-オキサノルボルナジエン、シクロオクタジエンおよびシクロドデセンを包含する。

【0070】

本発明の転移反応は不活性雰囲気中、金属カルベン触媒の触媒量を溶媒に溶解し、そして場合により溶媒に溶解した環状オレフィンを好ましくは攪拌しながらカルベン溶液に添加することにより行ってよい。転移反応を実施するために使用してよい溶媒は重合条件下において不活性な全ての種類の有機溶媒、例えばプロトン性溶媒、極性非プロトン性溶媒および非極性溶媒、ならびに水性の溶媒を包含する。より典型的な例には、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、アミ

ド、水およびこれらの混合物、並びに超臨界溶媒溶媒、例えば二酸化炭素（反応は超臨界条件下に行う）が包含される。好ましい溶媒にはベンゼン、トルエン、p-キシレン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ペンタン、メタノール、エタノール、水またはそれらの混合物が包含される。転移重合反応の間に形成される重合体の溶解度は選択される溶媒および得られる重合体の分子量により変化する。反応温度は典型的には約 0 ~ 約 100、好ましくは 20 ~ 50 に変化する。反応時間は約 1 ~ 約 600 分である。触媒のオレフィンに対するモル比は厳密ではなく、約 1 : 100 ~ 約 1 : 1,000,000、好ましくは 1 : 100 ~ 約 1 : 300,000、および、より好ましくは 1 : 200 ~ 1 : 10,000 の範囲である。形成した重合体が固化する前、または場合により重合体の所望の分子量が達成できた時点で、酸化抑制剤および/または重合停止剤（または鎖転移剤）を反応混合物に添加してよい。使用する重合停止剤の例は本発明にとっては厳密ではないが、ただし、該重合停止剤は、優勢な温度条件の下で、触媒カルベン金属化合物（IA）または（IB）と反応して不活性な、即ち反応を更に進行することができない別のカルベン金属化合物を生成しなければならない。このような重合停止剤の適当な例にはビニル化合物、例えばフェニルビニルスルフィド、エチルビニルエーテル、酢酸ビニルおよび N-ビニルピロリドンが包含される。

10

【0071】

本発明の特に（IA）および（IB）の 5 配位金属鎖体は種々の官能基の存在下で安定であるため、広範な種類の工程条件下において広範な種類のオレフィンを触媒するために用いてよい。特に、転移反応において変換されるべき第 1 のオレフィン化合物は官能性の原子または基、例えば、ヒドロキシル、チオール（メルカプト）、ケトン、アルデヒド、エステル（カルボキシレート）、チオエステル、シアノ、シアナト、エポキシ、シリル、シリルオキシ、シラニル、シロキサザニル、ボロナト、ボリル、スタニル、ジスルフィド、カーボネート、イミン、カルボキシル、アミン、アミド、カルボキシル、イソシアネート、チオイソシアネート、カルボジイミド、エーテル（好ましくは C₁₋₂₀ アルコキシまたはアリールオキシ）、チオエーテル（好ましくは C₁₋₂₀ チオアルコキシまたはチオアリールオキシ）、ニトロ、ニトロソ、ハロゲン（好ましくはクロロ）、アンモニウム、ホスホネート、ホスホリル、ホスフィノ、ホスファニル、C₁₋₂₀ アルキルスルファニル、アリールスルフィニル、スルホンアミドおよびスルホネート（好ましくはパラトルエンスルホネート、メタンスルホネートまたはトリフルオロメタンスルホネート）からなる群より選択されるもの 1 個以上を含んでよい。該第 1 のオレフィンの官能性の原子または基は第 1 のオレフィンの置換基の部分であるか、または第 1 のオレフィン化合物の炭素鎖の部分の何れかであってよい。

20

30

【0072】

本発明の 5 配位金属鎖体の高水準の転移活性はまた、非環状ジエン、例えばジアリル化合物（ジアリルエーテル、ジアリルチオエーテル、ジアリルフタレート、ジアリル網の化合物、例えばジアリルアミン、ジアリルアミノホスホネート、ジアリルグリシンエステル等）、1,7-オクタジエン、置換 1,6-ヘプタジエン等の閉環転移を、溶媒の存在下または非存在下、比較的低温（約 20 ~ 80）で触媒する際にこれらを有用なものとしている。上記したジアリル化合物の場合、反応は意外にも更に進行し、ピロリル化合物、フラニル化合物またはチオフェニル化合物、即ち脱水素化合物を与える場合があるが、ただし、使用される 5 配位金属鎖体は一方の金属が 5 配位であり、もう一方が 4 配位である 2 金属鎖体である。

40

【0073】

本発明の 5 配位金属鎖体はまた、テレケリック重合体、即ち鎖伸長工程、ブロック共重合体合成、反応射出成型、および重合体ネットワーク形成のための有用な物質である反応性末端基 1 個以上を有する巨大分子の調製のためにも使用してよい。その例はヒドロキシルテレケリックポリブタジエンであり、これは 1,5-シクロオクタジエン、1,4-ジアセトキシ-シス-2-ブテンおよび酢酸ビニルから得てよい。大部分の用途においては

50

、高度な官能性を有する重合体、即ち鎖当たり官能基少なくとも2個を有する重合体が必要である。開環重合を介したテレケリック名重合体の合成のための反応スキームは当該分野でよく知られており、このようなスキームにおいて、非環状オレフィン製造されるテレケリック重合体の分子量を調節するための鎖転移剤として作用する。、-2官能性のオレフィンを鎖転移剤として用いる場合、2官能性のテレケリック重合体を実際に合成できる。

【0074】

要約すれば、第1のオレフィン化合物が非環状モノオレフィンであるような本発明の転移反応法を実施することができる。例えば、交差転移によるオレフィンカップリングのための該方法は第1の非環状オレフィンまたは官能性付与されたオレフィン、例えば上記したものを第2のオレフィンまたは官能性付与されたオレフィンの存在下、本発明の金属カルベン化合物と接触させる工程を包含する。より好ましくは、該交差転移反応は、式 $R_8 \cdot CH=CHR_{10}$ を有するモノオレフィンおよび式 $R_9 \cdot CH=CHR_{11}$ を有するモノオレフィンの混合物、ただし R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は独立して上記した官能性の原子または基1個以上を場合により担持した C_{1-20} アルキル基から選択されるもの、を式 $R_8 \cdot CH=CHR_9$ を有するモノオレフィンおよび式 $R_{11} \cdot CH=CHR_{10}$ を有するモノオレフィンの混合物に変換するためのものであることができる。

10

【0075】

或いは、該第1のオレフィン化合物はジオレフィンまたは炭素原子少なくとも3個の環の大きさを有する環状モノオレフィンであり、該転移反応が好ましくは該ジオレフィンまたは環状オレフィンから直鎖オレフィンのオリゴマーまたは重合体への変換のために適する条件下で行われる。該第1のオレフィンカゴウブツガがジオレフィンである場合は、該転移反応はまた該ジオレフィンを環状オレフィンと脂肪族アルファオレフィンとの混合物に変換するために適する条件下で行われる。

20

【0076】

転移反応のための原料基質の選択および製造される最終有機分子の意図される用途に応じて、該転移反応は生物活性化合物を含む極めて広範な最終生成物を与えることができる。例えば、反応は、2種の同じでないオレフィンの混合物、yただし少なくとも一方が(i)炭素原子5~12個を含むシクロジエン、および、(ii)下記式：

30

【0077】

【化4】



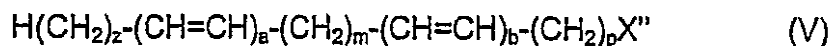
【0078】

を有するオレフィンから選択されるものを、下記式：

【0079】

【化5】

40



【0080】

を有する不飽和の生物活性化合物に変換するためのものであってよく、上記式中、

aは0~2の整数であり、

bは1および2から選択され、

cは0および1から選択され、

mおよびpは式(V)の炭化水素鎖が炭素原子10~18個を含むようにするものであ

50

り、

r および t は式 (I V) の 2 種の同じでないオレフィンの炭化水素鎖中の炭素原子の合計が 12 ~ 40 となるようにするものであり、

X、X' および X'' は水素、ハロゲン、メチル、アセチル、-CHO および -OR₁₂ から独立して選択され、ここで R₁₂ は水素およびテトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、t-ブチル、トリチル、エトキシエチルおよび SiR₁₃R₁₄R₁₅ からなる群より選択されるアルコール保護基から選択され、ここで、R₁₃、R₁₄ および R₁₅ は各々独立して C₁₋₆ アルキル基およびアリール基から選択される。

【0081】

式 (V) を有する該不飽和の生物活性化合物はフェロモンまたはフェロモン前駆体、殺虫剤または殺虫剤前駆体、医薬活性化合物または医薬中間体、芳香剤または芳香剤前駆体である。該不飽和の生物学的活性化合物の数例として、7, 11-ヘキサデカジエニルアセテート、1-クロロ-5-デセン、トランス、トランス-8, 10-ドデカ-ジエノール、3, 8, 10-ドデカトリエノール、5-デセニルアセテート、11-テトラデセニルアセテートおよび 1, 5, 9-テトラデカトリエンを挙げることができる。7, 11-ヘキサデカジエニルアセテート立体異性体の混合物を含む Gossyp lure は特に標的設定された昆虫種の交配および生殖の周期を破壊する場合のその有効性に鑑みて害虫駆除において有用な市販フェロモンである。これは 1, 5, 9-テトラデカトリエンから好都合に製造でき、後者はシクロオクタジエンおよび 1-ヘキセンから本発明に従って得ることができる。

10

20

【0082】

本発明の転移反応を実施する際には、大部分の場合において該反応は極めて急速に進行するが、特定のオレフィンについては、反応速度および/または転移反応の収率を向上させるために、更に、第1のオレフィン化合物および場合により第2のオレフィン化合物を有機または無機の酸または当該分野でよく知られているアルミニウム、チタンまたはホウ素系のルイス酸に接触させることが好都合である。

【0083】

逆に、後述する実施例の一部により説明されるとおり、本発明の触媒を使用する開環転移重合 (ROMP) 反応は、適切な手段がない場合は重合の制御が問題となるようなノルボルネンおよび置換ノルボルネン等の単量体については極めて急速な態様で進行してよい。この種の問題は、液体オレフィン単量体および触媒を混合し、金型内に注入、キャスティングまたは射出し、そして重合完了 (即ち製品の硬化) 時に成型された部分を金型から取り出した後、反応射出成型 (RIM) 法の場合のように必要であれば後硬化工程を行う熱硬化性重合体の成型時に起こる可能性が高い。反応速度、即ち反応混合物のポットライフを制御できる能力はより大型の部品の鑄造においてより重要となる。本発明の触媒を用いること、ポットライフを延長すること、および/または転移重合反応の速度を制御することは、種々の方法、例えば触媒/オレフィンの比率の増大、および/または重合遅延剤の反応混合物への添加等において、行ってよい。更に、これはまた下記：

30

(a) 前述した転移触媒 (場合により支持されている) をオレフィンと、反応器中、該転移触媒が実質的に非反応性 (不活性) である第1の温度において接触させる第1の工程、および、

40

(b) 反応器の温度を、該触媒が活性となる、第1の温度を超えた第2の温度とする (例えば該反応器を過熱する) 第1の工程、
を包含する進歩した実施形態により達成することができる。

【0084】

より典型的な実施形態において、熱活性化は例えば工程 (a) および (b) の手順を反復することにより、持続的ではなくむしろ爆発的に起こる。

【0085】

該制御された重合方法において、第1工程の触媒の非反応性は第1の温度に依存するのみならずオレフィン/触媒混合物のオレフィン/触媒の比にも依存している。好ましくは

50

、第1の温度は約20（室温）であるが、特定のオレフィンおよび特定のオレフィン/触媒の比率に対しては、オレフィン/触媒混合物を室温より低温に、例えば約0にまで冷却することが適する場合がある。第2の温度は好ましくは約40であり、約90までの温度であってよい。

【0086】

後述する実施例により説明するとおり、本発明の触媒を用いた開環転移重合反応は約25,000~600,000の範囲の分子量（数平均）および約1.2~3.5、好ましくは約1.3~約2.5の範囲の多分散性指数（ M_w/M_n ）等の良好に制御された特性を有するポリノルボルネンおよびその官能性誘導体等の重合体を容易に達成する。

【0087】

本発明の触媒を用いた開環転移重合反応は、特にRIM法のように金型中で行われる場合、当該分野で知られるとおり、組成補助剤、例えば静電気防止剤、抗酸化剤、セラミックス、光安定剤、可塑剤、染料、含量、充填剤、強化繊維、潤滑剤、接着促進剤、粘度上昇剤、および、脱型剤の存在下に起こる場合がある。

【0088】

一般式（IA）および（IB）の1つを有し、は金属Mが好ましくはルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタンおよびルテニウムからなる群より選択される本発明の金属カルベン化合物の更に別の用途は、オレフィンへのポリハロゲン化アルカンのラジカル付加反応のための触媒としての使用である。このような反応は好ましくは有機溶媒の存在下、ポリハロゲン化アルカンのモル過剰量において、そして、約30~100の温度範囲において行われる。本発明のこの実施形態において使用されるポリハロゲン化アルカンの適当な例は、4塩化炭素、クロロホルム、トリクロロフェニルメタンおよび4臭化炭素である。適当なオレフィンの例はビニル芳香族単量体、例えばスチレンまたはビニルトルエン、 α -エチレン性不飽和酸エステル、例えば C_{1-10} アルキルアクリレートおよびメタクリレート、アクリロニトリル等である。

【0089】

本発明はまた、ラジカル（共）重合性の単量体の原子または基転移ラジカル重合のため、またはATRAまたはビニル化反応のための触媒系の触媒成分としての前記の通り開示した場合により担体上に支持された5配位金属鎖体、または、図4に示す一般式（IC）および（ID）の一方を有する5配位金属化合物またはそのカチオン性種（場合によりアニオン性配位子を抽出して得られるもの）を場合により担体の支持量と組み合わせたもの、ただしここで：

- M、Z、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' 、 R_2 、 R_3 、 R_4 およびyは式（IA）および（IB）に関して前述のとおり定義したものであり、
- R_{16} は中性の電子供与体であるもの、

の使用に関する。

【0090】

化合物（IA）および（IB）の制限立体障害基 R_1 とは異なり、化合物（IC）および（ID）の中性の電子供与基 R_{16} は約1.5未満の pK_a を有する。 R_{16} の適当な例は式 $RR_{17}R_{18}R_{19}$ のホスフィン、ただし R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して C_{1-10} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキルおよびアリールからなる群より選択されるものであり、例えばトリシクロヘキシルホスフィン（ $pK_a = 9.7$ ）、トリシクロペンチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンおよびトリフェニルホスフィン（ $pK_a = 2.7$ ）並びに官能性付与されたホスフィン、アルシン、スチルベン、アレン、ヘテロアレン等である。化合物（IC）および（ID）はオレフィン転移反応の触媒作用においては化合物（IA）および（IB）より効果が低い、それらはAATRP、ATRAおよびビニル化反応の触媒作用においては効率的であることが分かっている。

【0091】

一般式（IC）および（ID）の一方を有する化合物の一部、特にyが0でありMがルテニウムまたはオスミウムであるものは、当該分野でよく知られており、転移触媒として

10

20

30

40

50

米国特許第 5, 977, 393 号に記載されている。y が 1 ~ 3 または y が 0 であるが M が鉄、モリブデン、タングステン、チタン、ルテニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、バナジウム、亜鉛、金、銀、コバルトまたはニッケルからなる群より選択される金属である一般式 (IC) および (ID) の一方を有する化合物は、当該分野でまだ知られていないが、本発明の第 2 および第 3 の実施形態として本明細書に記載した方法の何れかにより適宜調製でき、その際、該当する方法の工程の原料において、 R_1 と R_{16} を単に置き換えればよい。

【0092】

既に上記した通り、本発明の第 7 の実施形態として意図されるリビング/制御されたラジカル重合を良好に行うためには、低い定常状態の濃度 (約 10^{-8} モル / l ~ 10^{-6} モル / l) で存在する成長中のラジカルとより高い濃度 (典型的には約 10^{-4} モル / l ~ 1 モル / l) で存在する不活性の鎖との間の急速な交換を達成することが重要である。従って、これらの濃度範囲が達成されるように本発明の触媒成分およびラジカル (共) 重合モノマーのそれぞれの量を調節することが望ましい。成長中のラジカルの濃度が約 10^{-6} モル / l を超える場合は、反応中に存在する活性種の量が過剰となり、これにより副反応の反応速度の望ましくない上昇が起こる (例えばラジカル-ラジカルクエンチング、触媒系以外の種からのラジカル抽出等)。成長中のラジカルの濃度が約 10^{-8} モル未満である場合は、重合速度の望ましくない低下が起こる。同様に不活性鎖の濃度が 10^{-4} モル / l 未満である場合は、生成される重合体の分子量が劇的に上昇し、その多分散性の制御が行えなくなる可能性がある。一方、不活性種の濃度が 1 モル / l より大きい場合は、反応性生物の分子量は過小になる傾向があり、約 10 単量体単位より大きくないオリゴマーの特性がもたらされる。塊状物中、約 10^{-2} モル / l の不活性鎖の濃度が約 100, 000 g / モルの分子量を有する重合体を与える。

【0093】

本発明の種々の触媒成分は (メタ) アクリレート、スチレンおよびジエンを含む如何なる急速に重合するアルケンのラジカル重合にも適している。それらはブロック、ランダム、勾配、星型、グラフト、コム、過分枝鎖および樹状 (共) 重合体を含む種々の構造を有する制御された共重合体を与えることができる。

【0094】

より典型的には、本発明の第 7 の実施形態によるリビングラジカル重合に適する単量体は式 $R_{31}R_{32}C = CR_{33}R_{34}$ のものを含み、式中、

- R_{31} および R_{32} は相互に独立して水素、ハロゲン、CN、 CF_3 、 C_{1-20} アルキル (好ましくは C_{1-6} アルキル)、 C_{2-20} 不飽和 C_{2-20} アルキル (好ましくはアセチレニル)、 C_{3-8} シクロアルキル、フェニルただし場合により置換基 1 ~ 5 個を担持しているもの、で置換されたもの、からなる群より選択され；
- R_{33} および R_{34} は独立して水素、ハロゲン (好ましくはフッ素または塩素)、 C_{1-6} アルキルおよび $COOR_{35}$ (式中 R_{35} は水素、アルカリ金属または C_{1-6} アルキルから選択される) からなる群より選択され；そして、
- R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} の少なくとも 2 つは水素またはハロゲンである。

【0095】

従って、本発明の単量体として使用できる適当なビニル複素環は 2 - ビニルピリジン、6 - ビニルピリジン、2 - ビニルピロール、5 - ビニルピロール、2 - ビニルオキサゾール、5 - ビニルオキサゾール、2 - ビニルチアゾール、5 - ビニルチアゾール、2 - ビニルイミダゾール、5 - ビニルイミダゾール、3 - ビニルピラゾール、5 - ビニルピラゾール、3 - ビニルピリダジン、6 - ビニルピリダジン、3 - ビニルイソキサゾール、3 - ビニルイソチアゾール、2 - ビニルピリミジン、4 - ビニルピリミジン、6 - ビニルピリミジンおよび何れかのビニルピラジンを包含し、最も好ましくは、2 - ビニルピリジンである。

【0096】

その他の好ましい単量体は：

- C_{1-20} アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、
 - アクリロニトリル、
 - C_{1-20} アルコールのシアノアクリル酸エステル、
 - C_{1-6} アルコールのジデヒドロマトネートジエステル、
 - アルキル基の炭素原子が水素原子を担持していないビニルケトン、および、
 - 場合によりビニル部分（好ましくは炭素原子）に C_{1-6} アルキル基およびフェニル環上に置換基 1 ~ 5 個を担持したスチレン、ただし該置換基は C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルケニル（好ましくはビニル）、 C_{1-6} アルキニル（好ましくはアセチレニル）、 C_{1-6} アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、カルボキシ、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アシルで保護されたヒドロキシ、シアノおよびフェニルからなる群より選択されるもの、
- を包含する。

【0097】

本発明の第 7 の実施形態においては、ATRP 触媒系は金属成分と重合開始剤との間の酸化還元反応における成長中のラジカルの可逆的形成に基づいているため、本発明の触媒成分はより好ましくはラジカル転移可能な原子または基を有する重合開始剤と組み合わせて使用される。

【0098】

適当な重合開始剤は式 $R_{35} R_{36} R_{37} C X_1$ を有するものを包含し、式中、

- X_1 はハロゲン、 OR_{38} (R_{38} は C_{1-20} アルキル、ポリハロ C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルキニル（好ましくはアセチレニル）、 C_{2-20} アルケニル（好ましくはビニル）、場合により 1 ~ 5 個のハロゲン原子または C_{1-6} アルキル基で置換されたフェニル、および、フェニル置換 C_{1-6} アルキルから選択される)、 SR_{39} 、 $OC(=O)R_{39}$ 、 $OP(=O)R_{39}$ 、 $OP(=O)(OR_{39})_2$ 、 $OP(=O)OR_{39}$ 、 $O-N(R_{39})_2$ および $S-C(=S)N(R_{39})_2$ からなる群より選択され、ここで R_{39} はアリールまたは C_{1-20} アルキルであるか、または、 $N(R_{39})_2$ 基が存在する場合は、2 個の R_{39} 基が一緒になって 5、6 または 7 員の複素環を形成し（上記ヘテロアリールの定義に従う）、そして、
- R_{35} 、 R_{36} および R_{37} は各々独立して水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル（好ましくは C_{1-6} アルキル）、 C_{3-8} シクロアルキル、 $C(=O)R_{40}$ （ただし R_{40} は C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシからなる群より選択される）、 $C(=O)NR_{41}R_{42}$ （式中 R_{41} および R_{42} は相互に独立して水素および C_{1-20} アルキルからなる群より選択されるか、または、 R_{41} と R_{42} は一緒になって炭素原子 2 ~ 5 個のアルキレン基を形成する）、 $COCl$ 、 OH 、 CN 、 C_{2-20} アルケニル（好ましくはビニル）、 C_{2-20} アルキニル、オキシラニル、グリシジル、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキルおよびアリール置換 C_{2-20} アルケニルからなる群より選択される。

【0099】

これらの重合開始剤において、 X_1 は好ましくは臭素であり、これにより高い反応速度および低い重合体多分散性が得られる。

【0100】

アルキル、シクロアルキルまたはアルキル置換アリール基が R_{35} 、 R_{36} および R_{37} の 1 つとして選択される場合、アルキル基は更に上記した X_1 基で置換されていて良い。即ち、重合開始剤は分枝鎖または星型（共）重合体のための原料分子として機能することができる。このような重合開始剤の 1 例は 2, 2 - ビス（ハロメチル）- 1, 3 - ジハロプロパン（例えば 2, 2 - ビス（クロロメチル）- 1, 3 - ジクロロプロパンまたは 2, 2 - ビス（ブromoメチル）- 1, 3 - ジブromoプロパン）であり、そして、好ましい例は R_{35} 、 R_{36} および R_{37} の 1 つが、各々が独立して更に X_1 基で置換されていて良い C_{1-6} アルキル置換基 1 ~ 5 個で置換されたフェニルである場合である（例えば、 C_6H_4 - ジブromoキシレンヘキサキス（ C_6H_2 - クロロ - または C_6H_3 - ブromoメチル）ベンゼン）。好ましい重合開始剤には、1 - フェニルエチルクロリドおよび 1 - フェニルエチルブromid、クロロホルム、4 塩化炭素、2 - クロロプロピオニトリル、および 2 - ハロ - C_{1-6} カルボン酸（2

- クロロプロピオン酸、2 - ブロモプロピオン酸、2 - クロロイソ酪酸、2 - ブロモイソ酪酸等) の C_{1-6} アルキルエステルが包含される。

【0101】

重合開始剤および不活性重合体鎖の酸化還元サイクルに關与することができるが、重合体さと直接の炭素 - 金属結合を形成しない何れかの遷移金属成分、例えばルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタニウム、レニウム、銅、クロム、マンガ
ン、ロジウム、バナジウム、亜鉛、金、銀、ニッケルおよびコバルトが本発明の本実施形
態において使用するのに適している。本発明の第7の実施形態において、本発明の触媒金
属カルベン成分はアニオン性配位子 R_2 が好ましくはハロゲン、 C_{1-6} アルコキシ、スルフ
エート、ホスフェート、ヒドロゲノホスフェート、トリフレート、ヘキサフルオロホスフ
エート、メタンスルホネート、アリールスルホネート（好ましくはベンゼンスルホネート
またはトルエンスルホネート）、シアノ、テトラフルオロボレートおよび C_{1-6} カルボキ
シレートからなる群より選択されるものである。当業者の知るとおり、テトラフルオロボ
レート等のアニオン性配位子を有するこのような触媒成分は適宜、アニオン性配位子 R_2
としてハロゲンを有する金属カルベン成分をハロゲン原子を抽出して置き換えることの
できる別のアニオンを有する金属化合物、例えばテトラフルオロホウ酸銀と反応させ、こ
れによりカチオン性のアルキリデン鎖体を形成することによる配位子交換により調製して
よい。このようなカチオン性アルキリデン鎖体はハロゲン配位子に配位している相当する金
属カルベン鎖体よりも良好な触媒活性を示すことが意外にも発見された。

10

【0102】

本発明のこの特徴において、重合開始剤と遷移金属カルベン化合物の量および相対的比
率は ATRP を実施するために効果的であるものである。重合開始剤に対する遷移金属カ
ルベン化合物のモル比率は 0.0001 : 1 ~ 10 : 1、好ましくは 0.1 : 1 ~ 5 : 1
、より好ましくは 0.3 : 1 ~ 2 : 1 であり、最も好ましくは 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1 で
ある。

20

【0103】

本発明の ATRP は溶媒の非存在下、即ち塊状で実施してよい。しかしながら溶媒を使
用する場合は、適当な溶媒にはエーテル、環状エーテル、アルカン、シクロアルカン、芳
香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドおよびそれ
らの混合物、および超臨界溶媒（例えば CO_2 ）が包含される。ATRP はまた知られた
懸濁法、乳化法、または沈殿法に従って実施しても良い。適当なエーテルにはジエチルエ
ーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチル *t* - ブチルエーテル、ジ
- *t* - ブチルエーテル、グライム（ジメトキシエタン）ジグライム（ジエチレングリコー
ルジメチルエーテル）等が包含される。適当な環状エーテルにはテトラヒドロフランおよ
びジオキサンが包含される。適当なアルカンにはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、
オクタンおよびドデカンが包含される。適当な芳香族炭化水素にはベンゼン、トルエン、
o - キシレン、*m* - キシレン、*p* - キシレンおよびクメンが包含される。選択されたハロ
ゲン化炭化水素は反応条件下において重合開始剤として機能しないことを確認しておく必
要があるが、適当なハロゲン化炭化水素には、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン
およびフッ素原子 / 塩素原子 1 ~ 6 個で置換されたベンゼンが包含される。

30

40

【0104】

ATRP は密封された容器またはオートクレーブ中で気相において（例えばガス状の単
量体を触媒系床を通過させることにより）行ってよい。（共）重合は約 0 ~ 160、
好ましくは約 60 ~ 120 の温度で行ってよい。典型的には、反応時間は 30 分 ~ 4
8 時間、より好ましくは 1 ~ 24 時間である。（共）重合は約 0.1 ~ 100 気圧、好ま
しくは 1 ~ 10 気圧の圧力において実施してよい。

【0105】

別の実施形態によれば、ATRP は単量体を懸濁するための懸濁媒体中の乳液または懸
濁液中において、そして（共）重合体の乳液または懸濁液が形成されるような方法で、界
面活性剤と組み合わせて本発明の金属カルベン鎖体を用いながら行ってよい。懸濁媒体は

50

通常は無機の液体、好ましくは水である。本発明のこの実施形態においては有機層の懸濁媒体に対する重量比は通常は1 : 100 ~ 100 : 1であり、好ましくは1 : 10 ~ 10 : 1である。所望により懸濁媒体は緩衝液としてよい。好ましくは界面活性剤は乳液の安定性を制御するため、即ち安定な乳液を形成するために選択する。

【0106】

不均一媒体中で重合を行うためには（懸濁媒体中、即ち水またはCO₂中、単量体/重合体が不要であるか、僅かに可溶性であるのみの場合）、金属触媒成分は単量体/重合体中に少なくとも部分的に可溶性でなければならない。即ち、重合の対象である疎水性単量体中における触媒の溶解度を増大させるような長いアルキル鎖を含む配位子等の、上記条件に触媒が合致するような配位子を適切に選択する場合のみ、良好で制御されたATRP重合を本実施形態の水媒介系において達成することができる。本発明の触媒活性金属カルベン鎖体において金属Mに配位する配位子に関する上記説明から、当業者は適当な選択が可能となる。

10

【0107】

本実施形態の安定な乳液の調製における重要な要素は初期の単量体の懸濁液/乳液および成長中の重合体粒子を安定化させ、そして、粒子の望ましくない凝集/凝結を防止するために界面活性剤を使用することである。しかしながら乳液中のATRPを実施するためには触媒または不活性鎖末端に緩衝しない界面活性剤を選択するように留意しなければならない。適当な界面活性剤には、非イオン系、アニオン系およびカチオン系の界面活性剤が包含され、非緩衝溶液中ではカチオン系および非イオン系の界面活性剤が好ましい。特に好ましい非イオン系の界面活性剤にはポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンモノアルキルが包含される。好ましいカチオン系界面活性剤は臭化ドデシルトリメチルアンモニウムである。使用する界面活性剤に関わらず、良好な分散液またはラテックスを得るためには効率的な攪拌が好ましい。

20

【0108】

界面活性剤は通常は重合反応器中に導入される全ての成分、即ち懸濁媒体、単量体、界面活性剤および触媒系の総重量に基づいて約0.01 ~ 50重量%の濃度で存在する。

【0109】

懸濁媒体中の高い溶解度は乳化重合を開始するための貧水溶性エチル2-プロモイソブチレートの使用により明らかにされるとおり重合開始剤にとって要件とはならない。重合開始剤および他の反応成分の転換順序はいずれでもよいが、阻害剤を乳化前の反応混合物に添加する場合は、通常は安定なラテックスが得られる。適当な重合開始剤はATRP工程における溶媒の実施形態において前述したとおりである。重合開始剤はまたラジカル転移可能な原子または基を含む巨大分子であることができる。このような巨大分子の典型的な種類は水溶性またはむしろ両親媒性であってよく、そして、反応開始後は、重合体粒子内に取り込まれて良く、そして巨大重合開始剤の親水性セグメントにより成長中の粒子を安定させて良い。

30

【0110】

（共）重合工程が終了した後、形成した重合体を知られた操作法、例えば適当な溶媒中における沈殿、沈殿した重合体の濾過、次いで濾取された重合体の洗浄および乾燥により単離する。沈殿は典型的には適当なアルカンまたはシクロアルカン溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンまたは鉱油を用いるか、または、アルコール、例えばメタノール、エタノールまたはイソプロパノールまたは適当な溶媒の何れかの混合物を用いて行うことができる。沈殿した（共）重合体は重力によるか、真空濾過により濾過することができ、例えばブフナー漏斗およびアスピレーター等を使用してよい。次に所望により重合体を沈殿させるために使用した溶媒で重合体を洗浄することができる。沈殿、濾過および洗浄の工程は所望により反復してよい。単離された後、（共）重合体は真空により（共）重合体を通して空気を引き出すことにより乾燥してよい。次に乾燥した（共）重合体を例えばサイズエクスクルージョンクロマトグラフィーまたはNMRスペクトル分

40

50

析により分析および/または特性化することができる。

【0111】

本発明の触媒工程により製造された(共)重合体は一般的に成型材料(例えばポリスチレン)として、および、障壁または表面材料(例えばポリメチルメタクリレート)として有用である。しかしながら、典型的には従来のラジカル重合により製造された重合体よりも更に均一な特性を有することが特殊な用途においては最も適している。例えばポリスチレン(PSt)およびポリアクリレート(PA)のブロック共重合体、例えばPSt-PA-PStの3ブロック共重合体は有用な熱可塑性エラストマーである。ポリメチルメタクリレート/アクリレート3ブロック共重合体(例えばPMMA-PA-PMMA)は有用で完全にアクリル性の熱可塑性エラストマーである、スチレン、(メタ)アクリレートおよび/またはアクリロニトリルの単独重合体および共重合体は有用な可塑性のエラストマーおよび接着剤である。スチレンおよび(メタ)アクリレートまたはアクリロニトリルのブロックまたはランダム共重合体は高い溶媒抵抗性を有する有用な熱可塑性エラストマーである。更にまた、ブロックが極性の単量体と本発明により製造された非極性の単量体の間で交互となるようなブロック共重合体は高均一性の重合体ブレンド物を製造するための有用な両親媒性の界面活性剤または分散剤である。星型(共)重合体、例えばスチレンブタジエン星型共重合体は有用なハイインパクト共重合体である。

10

【0112】

本発明の触媒過程により製造された(共)重合体が典型的には数平均分子量約1,000~1,000,000、好ましくは5,000~250,000、および、より好ましくは10,000~200,000を有する。その構造は、リビングラジカル重合の高度な可撓性のため、ブロック、マルチブロック、星型、勾配、ランダム、過分枝鎖、グラフト、「コーム様」および樹状共重合体を包含してよい。これらの種々の共重合体の各々は後に説明する。

20

【0113】

ATRPはリビング重合工程であるため、実際は自在に開始し、停止することができる。更にまた、重合体生成物はそれ以上の重合を開始するために必要な官能基 X_1 を保持している。即ち、1つの実施形態においては、第1の単量体が初期重合工程において一端消費されると、次に第2の単量体を添加し、第2の重合工程において成長中の重合体鎖上に第2のブロックを形成することができる。同じか異なる単量体とのそれ以上の重合を行うことによりマルチブロック共重合体を調製することができる。更にまた、ATRPはラジカル重合であるため、これらのブロックは本質的にどのような順序で調製することもできる。

30

【0114】

本発明の触媒工程により製造された(共)重合体は極めて低い多分散性指数を有しており、即ちその重量平均分子量の数平均分子量に対する比 M_w/M_n は典型的には約1.1~1.9、好ましくは1.2~1.8である。

【0115】

リビング(共)重合体鎖は末端基として、または、1つの実施形態においては重合体鎖の単量体単位における置換基として X_1 を含む重合開始剤のフラグメントを保持しているため、それらは末端官能性または鎖内官能性の(共)重合体と考えてよい。即ちこのような(共)重合体は、交差結合、鎖伸長(例えば長鎖ポリアミド、ポリウレタンおよび/またはポリエステルを形成するため)、反応性射出成型等を含むそれ以上の反応のための他の官能基を有する(共)重合体2変換してよい(例えばハロゲンでは知られた方法によりヒドロキシまたはアミノに変換でき、そしてニトリルまたはカルボン酸エステルは知られた方法により加水分解してカルボン酸としてよい)。

40

【0116】

本発明の5配位金属鎖体は炭素原子4~20個を有するジエン1種以上と場合により組み合わせた炭素原子2~12個を有する-オレフィン1種以上の付加重合において有用である。より好ましくはこのような反応の触媒活性5配位金属鎖体は一般式(IB)を

50

有する鎖体のように、多座配位子が金属とともに 5 員環構造を与えるようなものである。また好ましくは、該鎖体は場合により炭素原子 4 ~ 20 個を有するジエン 1 種以上と組み合わせた炭素原子 2 ~ 12 個を有する - オレフィン 1 種以上の付加重合のための触媒系であって、下記要素：

- (A) 一般式 (I B) を有する鎖体、
- (B) 化合物 (A) と反応することによりそのイミン部分を金属アミン構造に変換する能力を有する化合物、および、
- (C) 化合物 (A) と反応することによりイオン対を形成する能力を有する化合物、を含む上記触媒系において使用される。

【0117】

この目的のための適当な成分 (B) には、有機アルミニウム化合物、特にトリ - n - アルキルアルミニウム (例えばトリエチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - ペンチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウム、トリ - n - デシルアルミニウムおよびその分枝鎖類縁体；ジアルキルアルミニウム水素化物、トリアルケニルアルミニウム、アルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムアリーロキシド、ジアルキルアルミニウムハライド) が包含される。この目的のための適当な成分 (C) には、ルイス酸 (好ましくは 3 フッ化ホウ素およびトリアリールホウ素)、イオン性化合物 (例えばカルボニウム、オキシニウム、アンモニウム、ホスホニウム、フェロセニウム等)、ボラン化合物 (例えばデカボラン) およびその塩、金属カルボランおよびヘテロポリ化合物、例えばホスホモリブデン酸、シリコモリブデン酸、ホスホモリブドバナジン酸等が包含される。

【0118】

上記した触媒系は大気圧下約 40 ~ 約 80 の範囲の中等度の温度で連続またはバッチ式で - オレフィンを重合する際、および、高い生産性で明確化された重合体を得る際に効率的である。

【0119】

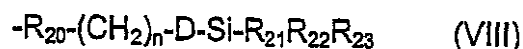
所望により、当該分野でよく知られるとおり市販のイオン交換樹脂を添加することにより重合媒体からの遷移金属触媒の除去を行うことができる。しかしながら、後に記載するとおり、限外濾過法による除去を促進するためには該触媒を修飾してデンドリマー物質とすることが望ましい場合がある。

【0120】

不均一触媒反応における本発明の 5 配位金属カルベン化合物の使用を促進するために、本発明は更に、特に一般式 (I A) および (I B) の一方を有する、担体への共有結合に適する該化合物の誘導体であるが、ただし R' および / または R'' が下記式：

【0121】

【化 6】



【0122】

(式中、

- R₂₀ は C₁₋₆ アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C₃₋₈ シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、該基は場合により、C₁₋₂₀ アルキル、C₂₋₂₀ アルケニル、C₂₋₂₀ アルキニル、C₁₋₂₀ カルボキシレート、C₁₋₂₀ アルコキシ、C₂₋₂₀ アルキルチオ、アリーロキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R₂₄ 1 個以上で置換されており；
- D は酸素、イオウ、ケイ素、アリーレン、メチレン、CH R₂₄、C (R₂₄)₂、NH、N R₂₄ および P R₂₄ からなる群より選択される 2 価の原子または基であり；

10

20

30

40

50

- R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は各々独立して水素、ハロゲンおよび R_{24} からなる群より選択され；

- n は1～20の整数であるが；

ただし、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} の少なくとも1個は C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキニルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオおよびアリールオキシからなる群より選択される)を有する基で置き換えられるか置換されている上記誘導体に関する。

【0123】

上記グループ内で最も好ましいものは、 R' が3-(トリエトキシシリル)プロピル基で置き換えられるか置換されている誘導体である。或いは、適当な誘導体はEP-A-484,755号に開示されているもの等の形状化された有機シロキサン共多縮合生成物を包含する。

【0124】

別の実施形態において、本発明は(a)上記のとおり定義される誘導体、および、(b)無機酸化物1種以上または有機重合体物質を含む担体、の共有結合の生成物を含む不均一触媒反応において使用するための支持された触媒に関する。好ましくは該無機担体はシリカ、アルミノシリカ、ジルコニア、天然および合成のゼオライト、およびこれらの混合物から選択されるか、または、該有機重合体担体は芳香族環が C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールから選択される基1個以上で置換されているポリスチレン樹脂またはその誘導体である。適当な担体のより詳細な例は既に上記した通りである。

【0125】

前述の通り、反応媒体から触媒成分をより簡単に除去する目的のために、本発明はまた、直接または間接的にスパーサー分子を介して、そのNおよび/またはZ原子により、および/または、 R' 、 R'' または R''' が官能基を担持している場合は該官能基により、コア分子(これは本発明の支持された触媒の実施形態において存在する担体と混同してはならない)に各々が結合している、前述した一般式(IA)、(IB)、(IIA)、(IIB)の何れかを有する5配位金属鎖体および一般式(IIIA)および(IIIB)の何れかを有する4配位金属鎖体から選択される化合物2種以上を含む dendrimer 物質を提供する。

【0126】

コア分子は本発明のこの特徴のためには厳密ではなく、対象となる金属カルベン化合物との、或いは dendrimer 物質中にスパーサー分子が存在する場合は該スパーサー分子との、その反応性により制限されるのみである。例えば、コア分子は下記要素：

- アリール、ポリアリール、 C_{1-20} アルキル、シクロアルキルおよび複素環シクロアルキル基、および、

- 式 $A(R_{20})_nX_{3-n}$ 、ただしここで R_{20} は C_{1-6} アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、該基は場合により、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオ、アリールオキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R_{24} 1個以上で置換されており；Aは周期律表のIIIA族の元素(好ましくはホウ素またはアルミニウム)または窒素であるもの、または式 $G(R_{20})_nX_{4-n}$ 、ただしGがIV A族の元素(好ましくは炭素、ケイ素またはスズ)であるもの、または、式 $J(R_{20})_nX_{5-n}$ 、ただしJが窒素以外のVA族の元素(即ち好ましくはリン、砒素またはアンチモン)であるもの；または式 $E(R_{20})_nX_{2-n}$ 、ただしEがVIA族の元素(好ましくは酸素またはイオウ)であるもの；ただし、該式においてXは水素またはハロゲンであるもの、を有する基、および、

10

20

30

40

50

- 周期律表のⅡB、ⅢB、ⅣB、VB、ⅥB、ⅦBおよびⅧ族の何れかの金属の遷移金属化合物、例えば4塩化チタン、3塩化バナジウム、4塩化ジルコニウム、C₁₋₆アルキルチタネート、バナデート、ジルコネート等、からなる群より選択される。

【0127】

スパーサー分子を本発明の dendrimer 物質の構築において用いる場合は、該スパーサー分子はコア分子および金属カルベン化合物の双方との反応性により限定されるのみである。例えばこれは一般式 R₂₀ - (CH₂) - D を有してよく、そして、ここで R₂₀、n および D は担体への共有結合に適する誘導体に関して前述したとおり定義されるものである。

10

【0128】

本発明の dendrimer 物質は当該分野で知られた方法を用いて上記したような5または4配位金属鎖体2種以上にコア分子（例えば上記したもの）を反応させることにより製造してよい。

【0129】

即ち本発明の dendrimer 物質は、第1のオレフィンを少なくとも1種の第2のオレフィンに、または、直鎖オレフィンのオリゴマーまたは重合体に転移させるための触媒としての使用してよく、該触媒が限外濾過による反応混合物からの除去に適するものである。本方法の1つの典型的な実施形態においては、該ヘテロジアル化合物は、一方の金属はカルベン配位子、多座配位子および他の配位子1個以上に対して5配位であり、もう一方の金属は中性の配位子1個以上およびアニオン性配位子1個以上に対して4配位である2金属鎖体以上と接触させる。意外にも、この方法はジヒドロピロール化合物（原料のヘテロジアル化合物に応じて各々、ジヒドロフランまたはジヒドロチオフェン化合物）への閉環転移をもたらすのみならず、後者の異性化および脱水により1-ヘテロ-2,4-シクロペンタジエン化合物をもたらす。使用してよい2金属鎖体は、例えば、図3の一般式(ⅠVA)および(ⅠVB)において示すとおりであり、ここでM、Z、R、R'、R''、R'''、R₃およびR₄は式(ⅠA)および(ⅠB)に関して前述したとおり定義され、M'はMに関して前述したとおり定義される金属であり（MおよびM'は同じかまたは異なる）、X₁、X₂およびX₃はR₂に関して前述したとおり定義され、そして、LはR₁₆に関して前述したとおり定義される天然の電子供与体である。

20

30

【0130】

本発明の1工程において製造してよい1-ヘテロ-2,4-シクロペンタジエン化合物はピロール、フラン、チオフェンおよび誘導体からなる群より選択される。ヘテロ原子が窒素の場合、その上の置換基の存在は、予測されない反応が起こることを防止しない。特に、特定の新しいピロール誘導体、例えばアルキル基が炭素原子1~4個を有するジアルキル1H-ピロール-1-イルメチルホスホネートは、このような方法において、アルキル基が炭素原子1~4個を有する新しいジアルキルジアルリアミノメチルホスホネートから、後述する実施例に記載するとおり製造してよい。

【0131】

より広範には、本発明は上記した方法により得られる新しい1-ヘテロ-2,4-シクロペンタジエン化合物に関する。

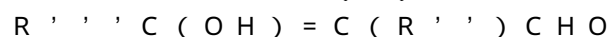
40

【0132】

本発明を以下の一連の実施例を参照することにより更に説明するが、これは本発明の範囲を限定することなくその種々の実施形態を説明するのみであると理解すべきである。

【0133】

第1に、y = 2である本発明の一般式(ⅠA)を有するルテニウム化合物の調製のための一般的操作法を図1を参照しながら説明する。まず、上記式(ⅠA)および(ⅠB)と混同してはならない式(Ⅰ)を有するシッフ塩基配位子を、下記式：



を有するアルデヒド、好ましくはサリチルアルデヒドを、式H₂NR'を有する第1アミ

50

ンと、還流温度で、有機溶媒（例えばテトラヒドロフラン）中で縮合させることにより、当該分野で知られた方法を用いて調製し、精製する。冷却後、粘稠な黄色の油状の縮合生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、これにより式（Ⅰ）の所望のサリチルアルジミン配位子を得る。第２工程においては、上記式（ⅠⅠＡ）および（ⅠⅠＢ）と混同してはならない式（ⅠⅠ）を有するシッフ塩基置換ルテニウム鎖体を、金属アルコキシド、好ましくはタリウムエトキシドを式（Ⅰ）の配位子の有機溶液に添加し、次に得られた固体を不活性雰囲気下に濾過し、該当するタリウム塩を定量的に得ることにより、当該分野で知られた方法を用いて調製し、精製する。次に該塩の有機溶液を室温で $[\text{RuCl}_2(\text{p-クメン})]_2$ の有機溶液と反応させた。塩化タリウム副生成物を濾過し、溶媒を蒸発させた後、残存物を結晶化し、洗浄し、乾燥し、赤茶色固体の外観を有する式（ⅠⅠ）のシッフ塩基ルテニウム鎖体を得た。 10

【０１３４】

第３段階を実施する前に、「mes」は２，４，６－トリメチルフェニルの略称であり上記式（ⅠⅠＡ）および（ⅠⅠＢ）と混同してはならない式（ⅠⅠⅠ）を有するｔ－ブトキシル化化合物を、カリウムｔ－ブトキシドの有機溶液を室温で１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，５－ジヒドロイミダゾリウムテトラフルオロボレートの有機溶液に添加し、次に不活性雰囲気下でカリウムテトラフルオロボレート副生成物を濾過することにより調製する。式（ⅠⅠ）の鎖体の有機溶液および式（ⅠⅠⅠ）を有するｔ－ブトキシル化化合物の有機溶液の混合物を１時間７０～８０℃で加熱した。溶媒を蒸発させた後、固体残存物を洗浄し、再結晶し、真空下に乾燥することにより、茶色の微結晶性固体として式（ⅠⅤ）の純粋なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体を得た。式（Ⅴ）を有する純粋なシッフ塩基置換アレニリデン鎖体は、式（ⅠⅤ）を有する鎖体の有機溶液をジフェニルプロパルギルアルコールの有機溶液に添加し、混合物を１７時間室温で攪拌し、溶媒を真空下に蒸発させ、次に残存する固体残存物を再結晶することによる４工程において、暗茶色の微結晶性固体として得られる。 20

【０１３５】

別の合成経路に従って、式（ⅠⅤⅠ）を有するシッフ塩基置換インデニリデン鎖体は、式（ⅠⅠ）を有するルテニウム鎖体の有機溶液をジフェニルプロパルギルアルコールの有機溶液に添加し、混合物を室温で１７時間攪拌し、溶媒を真空下に蒸発させ、次に残存する固体残存物を再結晶することにより、赤茶色の微結晶性固体として得られる。次に式（ⅠⅤⅠⅠ）を有するシッフ塩基置換ルテニウム鎖体は、まず式（ⅠⅠⅠ）を有するｔ－ブトキシル化化合物の有機溶液を式（ⅠⅤⅠ）を有するシッフ塩基置換インデニリデン鎖体の有機溶液に添加し、そして混合物を１時間７０～８０℃で攪拌することにより調製する。溶媒を除去した後、固体残存物を洗浄し、再結晶し、その後真空下に乾燥することにより、赤茶色の微結晶性固体として式（ⅠⅤⅠⅠ）を有する純粋な化合物を得る。 30

【０１３６】

第２に、 $y = 2$ である本発明の一般式（ⅠＣ）を有するルテニウム化合物の調製のための一般的操作法を図２を参照にしながら説明する。第１に、式（Ⅰ）を有するシッフ塩基配位子およびそのタリウム塩を上記した通り調製する。別途、ジクロロジシクロヘキシルホスフィノビニリデンルテニウム鎖体は、溶媒中の $[\text{RuCl}_2(\text{p-クメン})]_2$ をジシクロヘキシルホスフィンおよび置換アセチレンの両方と７０℃において反応させることにより調製する。次に得られた暗茶色微結晶性の固体の溶液を今度は上記調製したシッフ塩基タリウム塩と反応させる。 40

【０１３７】

添付する図１および２に示した種々の合成経路をルテニウム鎖体に関して本明細書に記載したが、当業者は他の遷移金属、例えばオスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、ロジウム、パナジウム、亜鉛、金、銀、ニッケルおよびコバルトの相当する鎖体も、上記の説明を利用しながら、そして $[\text{RuCl}_2(\text{p-クメン})]_2$ に相当する各々の金属鎖体およびその類縁体を原料として、製造することが可能である。 50

【 0 1 3 8 】

実施例 1 - 式 (I . a) ~ (I . f) のシッフ塩基配位子の調製

R および R ' が添付の図の下端に示す意味を有し、Me がメチルであり i Pr がイソプロピルである式 (I . a) ~ (I . f) を有するシッフ塩基リガンドを以下の通り調製し、精製した。第 1 脂肪族アミン (即ち R ' が脂肪族または脂環族の基である) とのサリチルアルデヒドの縮合は、2 時間還流温度でテトラヒドロフラン (以後 THF と記載する) 中攪拌することにより行った。室温に冷却後、粘稠な黄色の油状の縮合産物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、式 (I . a) ~ (I . f) を有する所望のサリチルアルジミン配位子をそれぞれ 9 5 % および 9 3 % の収率で得た。芳香族第 1 アミンとのサリチルアルデヒドの縮合は同様に、2 時間 8 0 °C でエタノール中攪拌することにより行った。0 °C に冷却することにより黄色固体が反応混合物から析出した。この固体を濾過し、冷エタノールで洗浄し、次に真空下に乾燥し、式 (I . a) ~ (I . f) を有する所望のサリチルアルジミン配位子を 9 0 % ~ 9 3 % の収率で得た。これらの配位子は物理化学的变化を起こすことなくデシケーター中数ヶ月保存できる。

10

【 0 1 3 9 】

化合物 (I . a ~ d) はプロトン核磁気共鳴 (以後 NMR と記載する) スペクトル分析 (2 5 °C で C D C l ₃ 中実施) および赤外スペクトル分析 (IR) により特性化し、これらの分析の結果は以下の通りとなった。

【 0 1 4 0 】

【表 1】

化合物 (I.a): 黄色液体 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 12.96 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.27 (t, 1H), 6.78 (t, 1H) および 3.30 (d, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 166.4, 161.7, 137.0, 133.8, 120.8, 119.9, 118.4 および 45.9; IR (cm^{-1}) 3325 (ν_{OH} , br), 3061 (ν_{CH} , w), 2976 ($\nu_{\text{HC=N}}$, w), 2845-2910 (ν_{CH_3} , br), 1623 ($\nu_{\text{C=N}}$, s), 1573 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1525 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1497 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1465 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w) および 1125 (ν_{CO} , br).

化合物 (I.b): 黄色液体 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 13.18 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.67 (d, 1H) および 3.41 (d, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 168.2, 164.3, 143.4, 137.9, 134.7, 123.1, 120.8 および 49.4; IR (cm^{-1}) 3329 (ν_{OH} , br), 3067 (ν_{CH} , w), 2986 ($\nu_{\text{HC=N}}$, w), 2840-2912 (ν_{CH_3} , br), 1618 ($\nu_{\text{C=N}}$, s), 1570 (ν_{NO_2} , s), 1546 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1524 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1492 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1465 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1329 (ν_{NO_2} , s) および 1133 (ν_{CO} , br).

化合物 (I.c): 黄色固体 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 12.85 (s, 1H); 8.32 (s, 1H), 7.45 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.03 (s, 2H), 6.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H) および 2.21 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.0, 160.9, 138.0, 132.4, 130.1, 129.8, 127.6, 127.1, 117.6, 117.3, 116.4 および 18.2; IR (cm^{-1}) 3342 (ν_{OH} , br), 3065 (ν_{CH} , w), 3031 (ν_{CH} , w), 2850-2925 (ν_{CH_3} , br), 1620 ($\nu_{\text{C=N}}$, s), 1569 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1523 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1491 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1467 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w) および 1093 (ν_{CO} , br).

化合物 (I.d): 黄色固体 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 13.93 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.33 (d, $J = 3$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.26 (s, 2H), 7.12 (d, $J = 9$ Hz, 1H) および 2.18 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 166.2, 165.3, 145.5, 139.9, 131.2, 130.2, 128.7, 128.5, 118.5, 118.0, 117.4 および 18.1; IR (cm^{-1}) 3337 (ν_{OH} , br), 3068 (ν_{CH} , w), 3036 (ν_{CH} , w), 2848-2922 (ν_{CH_3} , br), 1626 ($\nu_{\text{C=N}}$, s), 1567 (ν_{NO_2} , s), 1548 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1527 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1494 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1467 ($\nu_{\text{C=C(Ph)}}$, w), 1334 (ν_{NO_2} , s) および 1096 (ν_{CO} , br).

【0141】

実施例 2 - 式 (II.a) ~ (II.f) のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の調製

添付の図に示す式 (II.a) ~ (II.f) を有するシッフ塩基置換ルテニウム鎖体を 2 工程で調製し、以下の通り精製した。第 1 の工程において、実施例 1 に従って調製した式 (I.a) ~ (I.f) の適切なシッフ塩基の THF (10 ml) 中の溶液に、THF (5 ml) 中のタリウムエトキシドの溶液を室温で滴加した。添加直後、淡黄色の固体が形成し、そして反応混合物を 20 で 2 時間攪拌した。固体をアルゴン雰囲気下に濾過することにより、定量的収率で該当するサリチルアルジミニタリウム塩が得られ、これは更に精製することなく次の工程において即座に使用した。

【0142】

THF (5 ml) 中の該サリチルアルジミニタリウム塩の溶液に、THF (5 ml) 中の $[\text{RuCl}_2(\text{p-クメン})]_2$ の溶液を添加し、次に反応混合物を 6 時間室温 (20) で攪拌した。塩化タリウム副生成物を濾過して除去した。溶媒を蒸発させた後、残存物を最少量のトルエンに溶解し、0 に冷却した。次に得られた結晶を冷トルエン (3 x 10 ml) で洗浄し、乾燥し、赤茶色の固体として式 (II.a) ~ (II.f) のシッフ塩基ルテニウム鎖体を得た。

【0143】

実施例 3 - 式 (IV.a) ~ (IV.f) のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の調製

THF (5 ml) 中のカリウム *t*-ブトキシドの溶液 1 当量を THF (10 ml) 中の 1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾリウムテトラフルオロボレートの溶液に添加し、反応混合物を室温(20)で5分間攪拌した後、カリウムテトラフルオロボレート副生成物を不活性雰囲気下に濾去し、式(III)を有する *t*-ブトキシル化合物が定量的収率で形成した。溶媒を蒸発させた後、化合物(III)をトルエン(10 ml)に溶解し、更に精製することなく次の工程において即座に使用した。トルエン(10 ml)中の実施例2に従って調製した式(II.a)~(II.f)の1つを有する適切なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の溶液 1 当量を添加した後、激しく攪拌しながら1時間反応混合物を70~80に加熱した。溶媒を蒸発させた後、固体の残存物をヘキサン(3×10 ml)で洗浄し、トルエン/ペンタン混合物から0で再結晶させた。その後真空下に乾燥して90%~95%の範囲の収率で茶色の微結晶性固体として式(IV.a)~(IV.f)の純粋なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体を形成した。

10

【0144】

実施例4 - 式(V.a)~(V.f)のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の調製

式(V.a)~(V.f)を有するシッフ塩基置換アレニリデン化合物はトルエン(15 ml)中の実施例3に従って調製した式(IV.a)~(IV.f)の1つを有する適切なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の溶液をトルエン(5 ml)中の市販のジフェニルプロパルギルアルコールの溶液の1.2当量に添加し、次に室温(20)で17時間反応混合物を攪拌することにより得た。トルエンを真空下に蒸発させ、残存する固体残存物をジクロロメタン/ヘキサン混合物から再結晶し、ヘキサン(3×10 ml)で洗浄して80~90%の範囲の収率で暗茶色の微結晶性固体として所望の化合物を得た。

20

【0145】

実施例5 - 式(VI.a)~(VI.f)のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の調製

式(VI.a)~(VI.f)のシッフ塩基置換インデニリデン化合物はトルエン(15 ml)中の実施例2に従って調製した式(II.a)~(II.f)の1つを有する適切なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の溶液をトルエン(5 ml)中の市販のジフェニルプロパルギルアルコールの溶液の1.2当量に添加し、次に室温(20)で17時間反応混合物を攪拌することにより得た。トルエンを真空下に蒸発させ、残存する固体残存物をジクロロメタン/ヘキサン混合物から再結晶し、ヘキサン(3×10 ml)で洗浄して70%より高い収率で赤茶色の微結晶性固体として所望の化合物を得た。

30

【0146】

実施例6 - 式(VII.a)~(VII.f)のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の調製

トルエン(10 ml)中の実施例5に従って調製した式(VI.a)~(VI.f)の1つを有する適切なシッフ塩基置換ルテニウム鎖体の溶液に、トルエン(10 ml)中の実施例3の通り調製した式(III)を有する *t*-ブトキシル化合物の溶液の1当量を添加した。次に70~80で1時間、反応混合物を激しく攪拌した。溶媒を蒸発させた後、固体の残存物をヘキサン(3×10 ml)で洗浄し、ジクロロメタン/ヘキサン混合物から再結晶した。その後真空下に乾燥し、定量的収率で赤茶色の微結晶性固体として式(VII.a)~(VII.f)の純粋な化合物を得た。

40

【0147】

実施例7 - 開環転移重合

種々の環状オレフィンの開環転移重合を溶媒としてトルエン 1 ml 中において実施し、その際触媒としては実施例4で調製した式(V.a)を有するシッフ塩基置換アレニリデン化合物 0.005 モルを用いた。以下の表1はオレフィン単量体の名称、オレフィン/触媒のモル比、重合温度 *T* (表示) および重合時間 *t* (分表示) を示すものであり、そして更に時間 *t* における重合収率を示している。

【0148】

【表 2】

表 1

単量体	比	T°C	t	収率
ノルボルネン	2,000	20	2	100
ガチルノルボルネン	2,000	20	2	100
ハキシルノルボルネン	2,000	20	2	100
デシルノルボルネン	2,000	20	2	100
エチリデンノルボルネン	2,000	80	60	100
フェニルノルボルネン	2,000	80	60	100
シクロハキセニルノルボルネン	2,000	80	60	100
エチルテトラシクロデセン	2,000	80	60	100
クロメチルノルボルネン	2,000	80	60	100
トリエチルシリルノルボルネン	2,000	80	60	100
テトラヒドロインデンノルボルネン	2,000	80	60	100
シアノノルボルネン	800	80	240	100
ヒドロキシメチルノルボルネン	800	80	240	100
ビニルノルボルネン	800	80	120	100
シクロオクテン	800	20	3	100
シクロオクテン	80,000	80	240	100
シクロオクテン	80,000	20	240	58
シクロオクテン	80,000	4	1,440	31
シクロオクテン	300,000	80	240	92
シクロオクテン	300,000	20	240	36
3,4-エポキシシクロオクテン	800	80	120	100
5,6-エポキシシクロオクテン	800	80	120	34
ポリエチレングリコールノルボルネン	800	80	120	92

10

20

30

40

【0149】

実施例 8 - 閉環転移反応

種々のジエンの閉環転移反応は溶媒として重水素化ベンゼン 1 ml 中で行い（ただし塩酸ジアリルアミンの場合のみ溶媒として重水素化メタノールを使用）、その際、下記を使用した。

- 触媒として実施例 4 で調製した式 (V. a) を有するシッフ塩基置換アレニリデン化合物 0.005 ミリモル、および、
- ジエン / 触媒のモル比 100。

以下の表 2 に使用したジエンの名称、反応温度 T（℃表示）、反応時間 t（分表示）を示し、また時間 t における反応収率（%表示）および得られた生成物の名称も示した。

【0150】

【表 3】

表 2

ジエン	T°C	t	収率-得られた生成物
1,7- オクタジエン	20	60	100% アキエン -1
ジエチルジアリルマロネート	20	60	100% 4,4-ジカルボエトキシ-シクロペンテン
ジアリルエーテル	20	60	100% 3,4-ジヒドロフラン
ジアリルフタレート	65	240	96% 1,2-ベンゼンジカルボン酸 シクロブタン-2-エンエステル
リタロール	65	240	91% 4-ヒドロキシ-4-メチルシクロ ペンテン
塩酸ジアリルアミン	20	240	84% 3,4-塩酸ジヒドロ ピロール
4,4-ジカルボエトキシ-2-メチル -1,6-ヘプタジエン	20	360	81% 4,4-ジカルボエトキシ- メチルシクロペンテン
4,4-ジカルボエトキシ-2,6-ジメチル -1,6-ヘプタジエン	20	360	72% 4,4-ジカルボエトキシ-1,2- ジメチルシクロペンテン

10

20

【0151】

実施例 9 - 原子転移ラジカル重合

種々のオレフィンの原子転移ラジカル重合を下記に示す温度（表示）において下記を使用しながら 8 時間トルエン 1 ml 中で行った。

- 触媒として、実施例 4 で調製した式 (V. a) を有するシッフ塩基置換アレニリデン室温に有無鎖体 0.0116 モル、
- 重合開始剤として、エチル-2-メチル-2-プロモピロピオネート（単量体がメタクリレートの場合）、メチル-2-プロモプロピオネート（単量体がアクリレートの場合）、1-プロモシアノエタン（単量体がアクリロニトリルの場合）または（1-プロモエチル）ベンゼン（単量体がスチレンの場合）、
- [触媒] / [重合開始剤] / [単量体] のモル比 1 : 2 : 800。

30

以下の表 3 は使用したオレフィンの名称、重合温度および重合収率（% 表示）を示す。

【0152】

【表 4】

表 3

オレフィン	収率	温度
メチルメタクリレート	97	85
イソブチルメタクリレート	35	85
メチルアクリレート	84	85
ブチルアクリレート	62	85
アクリロニトリル	26	65
スチレン	98	110

40

50

【 0 1 5 3 】

実施例 10 - 原子転移ラジカル重合

種々のオレフィンの原子転移ラジカル重合を溶媒として水中において、下記：

- 触媒として、テトラフルオロホウ酸銀 1 当量であらかじめ処理しておいた実施例 4 において調製した式 (V . a) を有するシッフ塩基置換アレニリデン化合物 0 . 0 1 1 6 モル (より詳細には、化合物 (V . a) の上記した量をトルエン 1 m l およびトルエン中 0 . 2 M の AgBF_4 溶液 5 6 μl に添加し、次に AgCl の濁度が観察されるまで 2 0 分間攪拌し、これによりクロリドの配位子が抽出されトルエンにより置き換えられているカチオン性ルテニウム鎖体とした) 、および、

10

- 実施例 9 において既に記載したものと同様の重合開始剤、および、

- [触媒] / [重合開始剤] / [単量体] のモル比 1 : 2 : 8 0 0 、

を使用しながら、以下の表に示す温度で、8 時間、行った。触媒および重合開始剤をトルエン中に溶解し、トルエン：水の容量比を 1 : 1 とした。以下の表 4 は使用したオレフィンの名称、重合温度および重合収率 (% 表示) を示す。

【 0 1 5 4 】

【 表 5 】

表 4

オレフィン	収率	温度
メチルメタクリレート	73	85
イソブチルメタクリレート	17	85
メチルアクリレート	70	85
ブチルアクリレート	34	85
アクリロニトリル	16	65
スチレン	76	85

20

【 0 1 5 5 】

実施例 11 - ビニル単量体の原子転移ラジカル (共) 重合

30

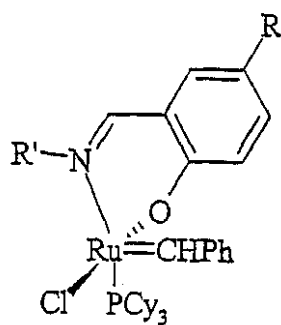
種々のビニル単量体の原子転移ラジカル重合および共重合を以下を用いて行った。

- 実施例 9 において使用したものと同様の重合開始剤、および、

- 触媒として、以前に Chang 等、Organometallics (1 9 9 8) 1 7 : 3 4 6 0 によりオレフィン転移触媒として開示されており、そして、下記式：

【 0 1 5 6 】

【 化 7 】



A

- a. $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Me}$
 b. $\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{Me}$
 c. $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = 2,6\text{-Me-4-BrC}_6\text{H}_2$
 d. $\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = 2,6\text{-Me-4-BrC}_6\text{H}_2$
 e. $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = 2,6\text{-iPrC}_6\text{H}_3$
 f. $\text{R} = \text{NO}_2$, $\text{R}' = 2,6\text{-iPrC}_6\text{H}_3$

40

【 0 1 5 7 】

(式中、C y はシクロヘキシルを示し、P h はフェニルを示し、M e はメチルを示し、i

50

P r はイソプロピルを示す)を有するルテニウムカルベン鎖体(A . a) ~ (A . f)。

【0158】

この目的のための典型的な操作法は以下の通り、即ち、重合は密封ガラスバイアル中、アルゴン雰囲気下に行った。触媒0.0117ミリモルを磁気攪拌子が入った3方向ストップコックでキャップされたガラス試験管(真空-窒素サイクル3回により脱気)に入れた。次に単量体および重合開始剤を添加することにより[触媒]/[重合開始剤]/[単量体]のモル比を1/2/800とした。全液体をアルゴン雰囲気下で乾燥シリンジを用いて取り扱った。次に反応混合物を85(メタ)アクリレートの場合)または110(スチレンの場合)の反応温度で17時間過熱した。冷却後、これをTHF中に希釈し、激しく攪拌しながらn-ヘプタン((メタ)アクリレートの場合)50mlまたはメタノール(スチレンの場合)50mlに注ぎ込んだ。次に沈殿した重合体を濾過し、一夜真空下に乾燥した。

10

【0159】

以下に示す表5は使用した単量体および触媒ルテニウム鎖体の関数としての重合収率を示す。

【0160】

【表6】

表 5

単量体	A.a	A.b	A.c	A.d	A.e	A.f
メチルメタクリレート	5	5	11	28	7	10
イソブチルメタクリレート	5	5	9	19	5	7
メチルアクリレート	5	5	12	26	8	9
ブチルアクリレート	5	5	9	16	5	7
スチレン	10	16	74	88	56	65

20

【0161】

表6はそれぞれメチルアクリレート(第1の図)、スチレン(第2の図)またはメチルメタクリレート(第3の図)からルテニウムカルベン鎖体(A . c) ~ (A . f)を用いて形成された単独重合体の重量平均分子量M_w、数平均分子量M_nおよび多分散性指数(PDI)を示す。

30

【0162】

【表7】

表 6

触媒	M _n (x 10 ³)	M _w (x 10 ³)	PDI
A.c	5.7 / 38 / 6.3	7.5 / 63 / 7.9	1.31 / 1.65 / 1.25
A.d	9.5 / 41 / 13	12.2 / 59 / 15.9	1.28 / 1.44 / 1.22
A.e	4.5 / 29 / 4.8	6.8 / 51 / 7.5	1.52 / 1.75 / 1.56
A.f	5.3 / 32 / 6.6	7.8 / 55 / 9.9	1.48 / 1.71 / 1.51

40

【0163】

実施例12 - カチオン性ルテニウム鎖体の存在下のビニル単量体の原子転移ラジカル(共)重合

種々のビニル単量体の原子転移ラジカル重合および共重合を溶媒S中で下記を用いて実

50

施した。

- 実施例 9 において使用したものと同様の重合開始剤、および、
- 触媒として、T o s がトシレート (p - トルエンスルホネート) の略号であり、T f がトリフレート (トリフルオロメタンスルホネート) の略号である後述するスキームに従って溶媒 S の存在下において塩で適切な式 (A . a) ~ (A . f) を有する実施例 1 1 のルテニウムカルベン複合体を処理することにより図 1 1 に示したスキームに従って得られるカチオン性ルテニウムカルベン鎖体 (B . a) ~ (B . f) 。

【 0 1 6 4 】

トルエンを溶媒として使用する場合、単量体、重合開始剤および触媒を少量のトルエンに溶解することにより単量体 / トルエンの比を 1 / 1 (容量 / 容量) とした。水 / トルエン混合物中の懸濁重合の場合は、単量体、重合開始剤および触媒を少量のトルエンに溶解し、そして蒸留水を有機溶液に溶解することにより単量体 / トルエンの比を 1 / 3 . 5 (容量 / 容量) とし、水 / 有機層の比を 1 / 1 (容量 / 容量) とした。分散助剤または界面活性剤 (粒子安定化剤) は重合媒体に添加しなかった。

【 0 1 6 5 】

触媒活性に対する対イオンの影響を調べるために、3 種の異なる塩 (テトラフルオロホウ酸銀、p - トルエンスルホン酸銀およびトリメチルシリルトリフレート) を使用して鎖体 (A . a) ~ (A . f) からクロリドを抽出した。

【 0 1 6 6 】

以下に示す表 7 は使用した単量体、溶媒およびメチルアクリレート (第 1 の図) 、スチレン (第 2 の図) またはメチルメタクリレート (第 3 の図) のそれぞれのカチオン性触媒ルテニウム鎖体の関数としての重合収率を示す。

【 0 1 6 7 】

【 表 8 】

表 7

触媒	メチルアクリレート / スチレン / メチルメタクリレート					
	水			トルエン		
	AgBF ₄	AgOTos	Me ₃ SiOTf	AgBF ₄	AgOTos	Me ₃ SiOTf
B.a	6 / 16 / 5	5 / 8 / 5	5 / 5 / 5	11 / 22 / 8	8 / 15 / 5	5 / 9 / 5
B.b	6 / 17 / 5	5 / 11 / 5	5 / 8 / 5	14 / 26 / 11	12 / 21 / 7	8 / 14 / 5
B.c	64 / 85 / 61	51 / 69 / 43	21 / 53 / 14	78 / 95 / 71	64 / 86 / 59	36 / 72 / 32
B.d	68 / 91 / 67	62 / 84 / 55	36 / 69 / 32	81 / 98 / 77	71 / 92 / 68	51 / 87 / 48
B.e	11 / 49 / 7	9 / 40 / 5	5 / 36 / 5	16 / 66 / 12	16 / 61 / 11	11 / 57 / 8
B.f	13 / 53 / 11	13 / 46 / 8	5 / 41 / 5	21 / 74 / 18	16 / 70 / 13	11 / 67 / 9

【 0 1 6 8 】

以下に示す表 8 はメチルアクリレート (第 1 の図) 、スチレン (第 2 の図) またはメチルメタクリレート (第 3 の図) からカチオン性ルテニウムカルベン鎖体 (B . b) を用いて形成された単独重合体の重量平均分子量 M w 、数平均分子量 M n および多分散性指数 (P D I) を示す。

【 0 1 6 9 】

【表 9】

表 8

メチルアクリレート / スチレン / メチルメタクリレート						
	水			トルエン		
	AgBF ₄	AgOTos	Me ₃ SiOTf	AgBF ₄	AgOTos	Me ₃ SiOTf
M _n (10 ³)	29 / 46 / 33	27 / 41 / 26	16.5 / 36 / 18	42 / 56 / 46	39 / 54 / 43	28 / 61 / 32
M _w (10 ³)	40 / 68 / 44	41 / 64 / 38	27 / 59 / 28	70 / 96 / 67	67 / 98 / 66	50 / 113 / 52
PDI	1.37 / 1.48 / 1.34	1.52 / 1.56 / 1.45	1.64 / 1.65 / 1.58	1.66 / 1.71 / 1.46	1.73 / 1.81 / 1.54	1.77 / 1.86 / 1.64

10

【0170】

実施例 13 - ビニルオレフィンの原子転移ラジカル付加

種々のビニルオレフィンのへの 4 塩化炭素の原子転移ラジカル付加を有機溶媒中、触媒として実施例 4 において調製した式 (V. a) を有するシッフ塩基置換アレニリデン化合物を用いながら実施した。該触媒 (0.03 ミリモル) をトルエン (1 ml) に溶解し、その後セプタムを通してトルエン (3 ml) 中のビニル単量体 (9 ミリモル) および 4 塩化炭素 (13 ミリモル) の卒に添加した。次に反応混合物を 17 時間 65 に加熱した。以下の表 9 は試験したビニル単量体の名称および得られた塩素化飽和付加生成物の収率 (% 表示) を示す。

20

【0171】

【表 10】

表 9

ビニルオレフィン	
メチルメタクリレート	76
イソブチルメタクリレート	57
メチルアクリレート	83
ブチルアクリレート	61
アクリロニトリル	55
スチレン	92

30

【0172】

実施例 14 - ジクロロロジ (トリシクロヘキシルホスフィン) ビニリデンルテニウム錯体の調製

40

トルエン (17 ml) 中の [RuCl₂(p-クメン)]₂ (306 mg、0.5 ミリモル) の懸濁液に、それぞれ、トリシクロヘキシルホスフィン (0.617 g、2.2 ミリモル) およびフェニルアセチレン C₆H₅C≡CH (0.102 g、1 ミリモル) を添加した。混合物をゆっくり 70 に加熱し、24 時間攪拌した。揮発性物質をポンピングすることにより約 4 ml まで混合物を濃縮した。アセトン 10 ml を添加し、-78 まで冷却することにより析出した暗茶色の微結晶性固体を濾過し、真空乾燥した。収率 85 % で得られたこの固体はプロトン NMR スペクトル分析 (CDCl₃ 上 30 で実施) により Cl₂Ru{=C=CHC₆H₅}(PCy₃)₂ であることが特性化され、以下のデータが得られた。

50

【 0 1 7 3 】

【 表 1 1 】

δ 7.16-7.08, 6.97-6.88 (複合m, 5 H, phenyl), 4.65 (t, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 1H), 2.83-2.71, 2.26-2.12, 1.77-1.45, 1.28-1.01 (複合m, C_6H_{11}).

【 0 1 7 4 】

同様の操作法を用いて $\text{Cl}_2\text{Ru}\{\text{C}=\text{CHt}-\text{C}_4\text{H}_9\}(\text{P}(\text{シクロヘキシル})_3)_2$ を調製したが、ここではモル過剰量のテトラブチルアセチレンを使用し、最初の4時間は反応混合物を40℃に維持した。収率69%で得られたルテニウム鎖体はプロトンNMRスペクトル分析(CDCl_3 上30℃で実施)により特性化され、以下のデータが得られた。

10

【 0 1 7 5 】

【 表 1 2 】

δ 2.81 (t, $J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 1H), 2.65-2.51, 2.14-1.99, 1.86-1.53, 1.33-1.12 (複合m, 66H, C_6H_{11}) および 1.01 (s, 9H).

20

【 0 1 7 6 】

実施例 15 - シッフ塩基ビニリデンルテニウム鎖体の調製

THF (5 ml) 中の実施例 14 において得られたジクロロジシクロヘキシルホスフィンビニリデンルテニウム鎖体 (3 ミリモル) の溶液に実施例 2 の第 1 工程の終了時に得られたサチチルアルジミンタリウム塩の THF (10 ml) 中の溶液を添加した。反応混合物を4時間20℃で攪拌し、形成した塩化タリウムを濾過して分離した。固体の残存物を-70℃でペンタンから再結晶し、式 (IC) を有するシッフ塩基ビニリデンルテニウム鎖体を得た。

【 0 1 7 7 】

4 種の異なる鎖体が本方法により製造された。図 2 において 4 a として同定された鎖体、即ち R が水素であり R_3 がフェニルであるものを収率 81% で茶色固体として回収し、プロトン NMR スペクトル分析 (C_6D_6 上 25℃ で実施) により特性化され、以下のデータが得られた。

30

【 0 1 7 8 】

【 表 1 3 】

δ 8.20 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.22-7.14, 6.99-6.94, 6.89-6.79 (複合m, 5H), 7.13 (s, 2H), 7.06 (t, $J = 7$ Hz, 1H), 4.36 (t, $J = 4.2$ Hz), 2.14 (s, 3H), 1.61-1.31 (m, 20H), 1.27 (d, $J = 6$ Hz, 3H) および 1.19 (m, 10H).

40

【 0 1 7 9 】

図 2 において 4 b として同定された鎖体、即ち R がニトロであり R_3 がフェニルであるものを収率 80% で暗茶色固体として回収し、プロトン NMR スペクトル分析 (C_6D_6 上 25℃ で実施) により特性化され、以下のデータが得られた。

【 0 1 8 0 】

【表 1 4】

δ 8.24 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 9$ Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 7.16 (s, 2H), 7.13-7.07 (o-H), 7.02-6.96 (p-H), 6.89-6.80 (m-H) (γ - δ - ϵ -m, 5H), 4.25 (t, $J = 5$ Hz), 2.44 (q, $J = 11$ Hz, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.70-1.63 (bs, 20H), 1.54 (d, $J = 12$ Hz, 3H) δ 1.36-1.08 (bs, 20H).

【0 1 8 1】

図 2 において 5 a として同定された鎖体、即ち R が水素であり R₃ が t - ブチルであるものを収率 78 % で暗茶色固体として回収し、プロトン NMR スペクトル分析 (C₆D₆ 上 25 °C で実施) により特性化され、以下のデータが得られた。

10

【0 1 8 2】

【表 1 5】

δ 8.28 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.06 (m, 3H), 6.74 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 2.83 (t, $J = 3$ Hz), 1.78-1.50 (m, 23H), 1.26-1.15 (m, 10H) δ 1.08 (s, 9H).

【0 1 8 3】

図 2 において 5 b として同定された鎖体、即ち R がニトロであり R₃ が t - ブチルであるものを収率 70 % で茶色固体として回収し、プロトン NMR スペクトル分析 (C₆D₆ 上 25 °C で実施) により特性化され、以下のデータが得られた。

20

【0 1 8 4】

【表 1 6】

δ 8.30 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.6 (dd, $J = 9, 2.3$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 7.13 (s, 2H), 6.99 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.06 (t, $J = 4$ Hz), 2.50 (q, $J = 12$ Hz, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.88-1.75 (bs, 20H), 1.60 (d, $J = 12.5$ Hz, 3H), 1.34-1.25 (m, 10H) δ 1.07 (s, 9H).

30

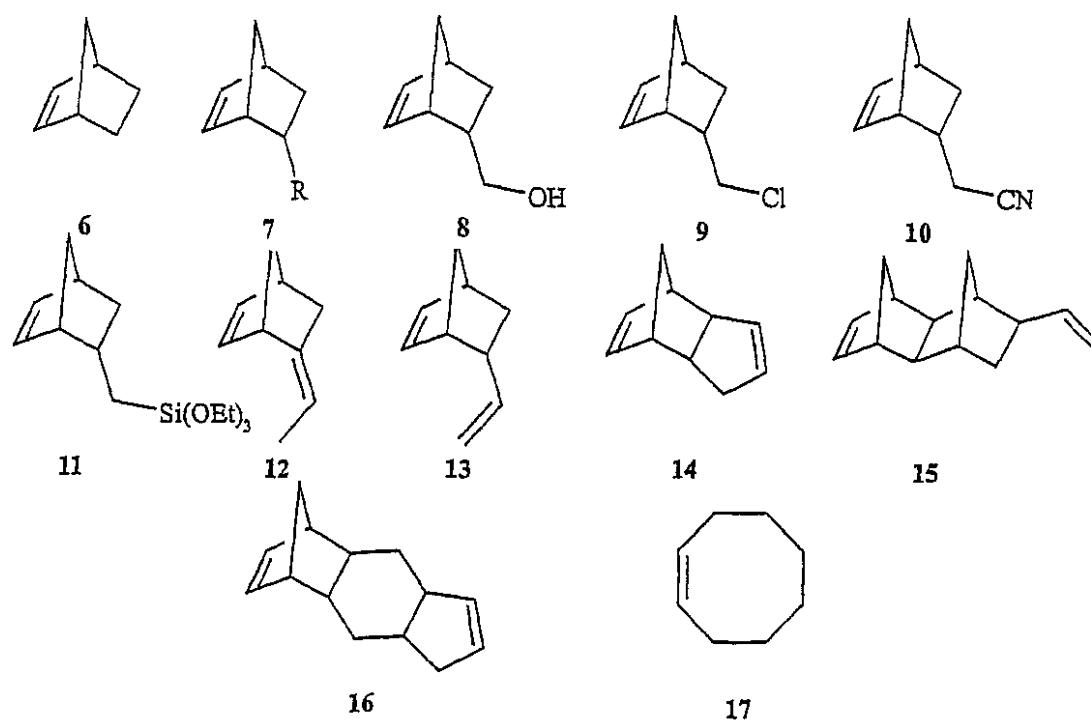
【0 1 8 5】

実施例 1 6 - 環状オレフィンの開環転移重合

後に記載するスキームの 6 ~ 17 の式および参照番号により識別される環状オレフィンの開環転移重合を以下の操作法に従って実施した。

【0 1 8 6】

【化 8】



10

20

【0187】

単量体 6、即ちノルボルネン（7.5ミリモル）を CH_2Cl_2 （2.0ml）に溶解し、容器内で CH_2Cl_2 （2ml）中の実施例 15 に従って調整したシッフ延期ビニリデンルテニウム鎖体（7.5 μ モル）の溶液に添加混合した。容器をアルゴンでフラッシュし、オイルバス中 80 の一定温度に維持した。2 時間後、極めて粘稠になり、もはや攪拌できなくなった混合物をピーカーに移し、酸化抑制剤としての 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（0.4ミリモル）および重合停止剤としてのエチルビニルエーテル（4ミリモル）を含有する CH_2Cl_2 （10ml）で処理した。得られた溶液を 1 時間攪拌し、シリカゲルカラムで濾過した後、激しく攪拌したメタノール中で析出させた。得られた歯糞 h 区の粘稠な重合体を濾過し、メタノールで洗浄し、真空下に乾燥した。

30

【0188】

他の環状オレフィンについては、実験方法は同様としたが、使用する単量体の量を 6 ミリモル（単量体 7 ~ 16）または 1.87 ミリモル（単量体 17）に変更した。

【0189】

以下の表 10 は順次、実験番号（第 1 列）の後に、触媒として使用したシッフ塩基ビニリデンルテニウム鎖体（実施例 15 と同じ識別番号を使用）、6 ~ 17 の単量体参照番号（括弧内において単量体 / 触媒のモル比が後続する）、重合の温度、時間および収率、共にポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーにより測定した場合の数平均分子量 M_n および多分散性 M_w / M_n を示す。

40

【0190】

【表 17】

表 10

実施例	触媒	単量体 (比)	温度 (°C)	時間 (時間)	収率 (%)	$M_n (x 10^3)$	M_w/M_n
1	4a	6 (1000)	80	0.5	97	476	1.53
2	4b	6 (1000)	80	0.5	99	346	1.60
3	4a	6 (1000)	20	10	100	368	1.46
4	4b	6 (1000)	20	10	100	329	1.49
5	4a	7 (800)	80	2	89	102	2.66
		R = エチル					
6	4b	7 (800)	80	2	100	89	2.12
		R = エチル					
7	4a	7 (800)	80	2	100	443	2.10
		R = プチル					
8	4b	7 (800)	80	2	100	372	2.25
		R = プチル					
9	4a	7 (800)	80	2	82	257	1.85
		R = nキシル					
10	4b	7 (800)	80		84	230	1.87
		R = nキシル					
11	4a	7 (800)	80	2	83	543	2.44
		R = テシル					
12	4b	7 (800)	80	2	100	556	2.54
		R = テシル					
13	4a	7 (800)	80	2	74	223	2.01
		R = フェニル					
14	4b	7 (800)	80	2	80	209	1.98
		R = フェニル					
15	4a	7 (800)	80	2	73	350	1.93
		R = シクロヘキセニル					
16	4b	7 (800)	85	2	77	397	2.33
		R = シクロヘキセニル					
17	4a	8 (800)	80	4	10	78	2.75
18	4b	8 (800)	80	4	16	65	2.30

【表 18】

19	4a	9 (800)	80	4	78	189	2.4	
20	4b	9 (800)	80	4	89	175	2.31	
21	4a	11 (800)	80	4	71	503	2.17	
22	4b	11 (800)	80	4	79	479	2.08	
23	4a	12 (800)	80	10	100	398	1.99	
24	4b	12 (800)	80	10	100	379	2.03	
25	4a	13 (800)	80	10	5	-	-	10
26	4a	14 (800)	80	10	95	d		
27	4b	14 (800)	80	10	96	d		
28	4a	15 (800)	80	4	100	35	3.21	
29	4b	15 (800)	80	4	100	30	3.17	
30	4a	16 (800)	80	10	100	d		
31	4b	16 (800)	80	10	100	d		
32	4a	17 (250)	80	15	10	347	1.71	
33	4b	17 (250)	80	15	15	305	1.84	20

表 10 (続き)

実施例	触媒	単量体 (比)	温度 (°C)	時間 (時間)	収率 (%)	$M_n (x 10^{-3})$	M_w/M_n
34	5a	6 (1000)	80	0.5	100	485	1.33
35	5b	6 (1000)	80	0.5	100	372	1.45
36	5a	6 (1000)	20	10	100	413	1.40
37	5b	6 (1000)	20	10	100	403	1.48
38	5a	7 (800) R = エチル	80	2	100	149	2.64
39	5b	7 (800) R = エチル	80	2	100	196	1.91
40	5a	7 (800) R = プチル	80	2	100	470	2.30
41	5b	7 (800) R = プチル	80	2	100	312	2.07
42	5a	7 (800) R = ヘキシル	80	2	95	227	1.85
43	5b	7 (800) R = ヘキシル	80		98	242	1.76
44	5a	7 (800) R = オクチル	80	2	100	443	2.09
45	5b	7 (800)	80	2	100	522	1.80

【表 19】

46	5a	R = C_6H_5	80	2	100	210	1.86
		7 (800)					
47	5b	R = C_6H_5	80	2	100	224	1.78
		7 (800)					
48	5a	R = C_6H_5	80	2	77	350	2.50
		7 (800)					
49	5b	R = C_6H_5	80	2	82	378	2.60
		7 (800)					
50	5a	R = C_6H_5	80	4	34	89	2.84
		8 (800)					
51	5b	8 (800)	80	4	55	67	2.56

10

実施例	触媒	表 10 (続き)	温度	時間	収率	$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n
		単量体 (モル)					
52	5a	9 (800)	80	4	100	143	2.32
53	5b	9 (800)	80	4	100	128	2.26
54	5b	10 (800)	80	10	8	89	1.67
55	5a	11 (800)	80	4	91	583	2.07
56	5b	11 (800)	80	4	99	565	1.81
57	5a	12 (800)	80	10	100	398	2.12
58	5b	12 (800)	80	10	100	369	2.10
59	5a	14 (800)	80	10	95	^a	-
60	5b	14 (800)	80	10	96	^a	-
61	5a	15 (800)	80	4	100	23	3.41
62	5b	15 (800)	80	4	100	17	2.87
63	5a	16 (800)	80	10	100	^a	-
64	5b	16 (800)	80	10	100	^a	-
65	5a	17 (250)	80	15	80	335	1.70
66	5b	17 (250)	80	15	88	279	1.83
67	5b	17 (250)	80	6	68	-	-

20

30

40

^a 分子量は重合体の不溶性のために測定できなかった。

【0193】

実施例 17 - 閉環転移反応

種々のジエンの閉環転移反応を以下の操作法に従って実施した。10 ml の Schlenk 試験管中、ジエン 0.095 ミリモル、メシチレン 13.2 μl (0.095 ミリモル) および実施例 15 に従って調製したシッフ塩基ピリリデンルテニウム錯体 50 μl を重水素化ベンゼン 1 ml に添加し、そして、70 または 85 $^{\circ}\text{C}$ に攪拌しながら加熱した (以下の表 11 に記載するとおり)。形成したエチレンを 10 分間隔で真空下に除去し

50

た。2 時間後、溶液を 20℃ に冷却し、NMR 試験管内に注ぎ込んだ。生成物の収率はアリル性プロトンの組み込みにより¹H-NMR で測定する。環状異性体、オリゴマーまたはテロメアの形成は反応混合物の GC-MS 分析により区別した。シリカゲルカラム上のフラッシュカラムクロマトグラフィーにより濃縮した反応混合物の精製により反応性生物を同定した（ヘキサン/酢酸エチル = 6 : 1、R_f = 0.3）。

【0194】

以下の表 11 は順次、各実験について、反応温度 T（℃ 表示、第 1 列）の後に、使用したジエンの構造、得られた生成物の構造、反応時間（時間で表示）および反応収率を、触媒として使用したシッフ塩基ピニリデンルテニウム鎖体の各々について示す（実施例 15 と同様の識別番号を使用）。

【0195】

【表 20】

表 11

T	ジエン ^b	生成物	時間	4a	4b	5a	5b
70			2	96	98	100	100
70			2	14	23	33	35
85			20	36	43	59	79
85			20	5	11	16	26
70			2	98	99	100	100
70			2	97	98	100	100
70			2	34	48	57	65
85			20	51	60	72	83
70			2	13	32	36	39
85			20	27	54	68	80

実施例 18 - メソポーラスな結晶性モレキュラーシーブにシッフ塩基含有ルテニウム鎖体が係留している触媒の調製

全ての反応および操作は従来の S c h l e n c k 試験管法を用いることによりアルゴン雰囲気下で行った。アルゴンガスは P_2O_5 (A l d r i c h、97%) を通して乾燥した。 1H -NMR スペクトル (500 MHz) は B r u k e r A M 分光分析器上に記録した。化学シフトは ppm で表示し、TMS を比較対照化合物として使用した。固相 NMR スペクトルは B r u k e r D S X - 300 分光光度計を 1H -NMR の場合は 300.18 MHz、 ^{13}C -NMR の場合は 75.49 MHz、 ^{31}P -NMR の場合は 121.51 MHz および ^{29}Si -NMR の場合は 59.595 MHz で操作することにより獲得した。スペクトルは 12 KHz までのスピン周波数を与える慣用的な 4 mm のプローブヘッドを用いて M A S 条件下において記録した。均一な触媒の係留は F R A 106 モジュールを有するラマン分光光度計 B r u k e r E q u i n o x 55 により確認した。不均一ハイブリッド触媒の負荷は V a r i a n L i b e r t y I C P / M S 分光光度計および A R L 9400 S e q u e n t i a l X R F 分光光度計により測定した。XRD スペクトルは S i e m e n s 回折光度計 D 5000 で記録した。元素分析は C a r l o E r b a E A 1110 装置で実施した。BET 分析は F l o w p r e p 060 脱気装置を有する G e m i n i マイクロメトリック 2360 表面積分析器で行った。試料を 423 °K で一夜乾燥し、室温に冷却してから吸着させた。空気酸化の可能性のため官能性付与された物質による特別の留意が必要であり、従って、天秤への移動および系の脱気は迅速に行った。窒素等温曲線は 77 で記録した。比表面積を BET プロットの直線部分から求めた。

【0197】

炭化の後、メソポーラスな結晶性モレキュラーシーブ M C M - 41 を X R D、N₂ 吸着およびラマン分光光度分析により特性化した。M C M - 41 を 423 °K で真空下一夜乾燥し、シリカ表面からの物理吸着水の熱的脱着を行った。

【0198】

固体支持触媒 5 および 11 のそれぞれの合成について、図 7 に示す 2 種類の経路を試験した。

【0199】

第 1 の実施形態においては図 7 に示すシッフ塩基ルテニウム鎖体 10 を経路 2 により作成し、以下の通り特性化した。即ち、2 ミリモルのサリチルアルデヒド 1 を T H F 15 m l に溶解した。攪拌しながら、2 ミリモルの 4 - ブロモ - 2, 6 - ジメチルアニリン 6 を添加し、反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌した。得られたサリチルアルジミン生成物は 0 に冷却すると析出し、固体の黄色の生成物が形成した。固体を濾過し、洗浄し、真空下に乾燥し、優れた収率 (95%) で所望のサリチルアルジミン配位子 7 を得た。T H F 15 m l 中のシッフ塩基配位子 7 (2 ミリモル) の溶液に、室温で T H F (5 m l) 中のタリウムエトキシド 2 ミリモルの溶液を滴加した。添加直後、淡黄色の固体が形成し、反応混合物を室温で 2 時間攪拌した。定量的に形成した塩 8 は更に精製することなく次の工程に即座に使用した。T H F (10 m l) 中の M g 粉 2 ミリモルの懸濁液に、プロモプロピルトリメトキシシラン 2 ミリモルを滴加し、次に混合物を室温で 3 時間攪拌し、定量的に塩 8 に変換し、室温で 6 時間攪拌し、緑黄色の固体としてスパーサー修飾シッフ塩基配位子 9 を得た。

【0200】

エトキシ化タリウム塩 9 の溶液に、T H F 10 m l 中の触媒 [R u C l₂ (P C y₃)₂ = C H P h] 2 ミリモルの溶液を添加した。反応混合物を 4 時間室温で攪拌した。溶媒を蒸発させた後、残存物を最少量のベンゼンに溶解し、0 に冷却した。塩化タリウムは濾過して分離した。次に所望の鎖体を冷ベンゼン (10 m l 3 回) で洗浄し、濾液を蒸発させた。固体の残存物をペンタン (-70) から再結晶させ、緑茶色の固体として得られたシッフ塩基修飾鎖体 10 は以下の通り特性化された。

【0201】

【表 2 1】

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 19.41 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.91 (d, 2H), 6.93 (d, 1H), 7.53 (t, 1H), 7.31 (t, 1H), 7.20 (t, 2H), 7.03 (t, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 3.71 (m, 6H), 2.44 (q, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.77 (d, 3H), 1.69 (t, 2H), 1.17-1.67 (m, 30H), 1.15 (m, 4H), 1.11 (t, 9H);
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 58.19;

【0 2 0 2】

10

- 元素分析値: $\text{RuC}_{49}\text{H}_{73}\text{PO}_4\text{NClSi}$ (935.61) の計算値: C 63.90、H 7.86、N 1.50; 測定値: C 62.97、H 7.73、N 1.53。

【0 2 0 3】

次に 2 ミリモルのシッフ塩基修飾鎖体 10 を THF 15 ml に溶解した。この溶液を定量的に 3 g の MCM-41 に移行させ、これを 150 で一夜乾燥した。

【0 2 0 4】

THF 中で 24 時間還流した後、不均一触媒 11 を窒素雰囲気下に濾過し、そして濾液が無色になるまで THF およびトルエンで十分洗浄した。その後真空下に乾燥し、緑色粉末として不均一触媒 11 を得た。

【0 2 0 5】

20

第 2 の実施形態においては、シッフ塩基修飾鎖体 4 を図 7 に示す経路 1 により製造し、以下の通り特性化された。

【0 2 0 6】

【表 2 2】

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 19.92 (d, 1H), 8.95 (d, 1H), 7.55 (t, 1H), 7.02-7.35 (br m, 7H), 6.83 (t, 1H), 3.89 (m, 6H), 3.57 (q, 3H), 1.86 (t, 2H), 1.25-1.81 (m, 30H), 1.21 (m, 4H), 1.17 (t, 9H);
- $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 58.70;

30

【0 2 0 7】

- 元素分析値: $\text{RuC}_{41}\text{H}_{65}\text{PO}_4\text{NClSi}$ (831.46) の計算値: C 59.22、H 7.88、N 1.68; 測定値: C 58.71、H 8.54、N 1.60。

【0 2 0 8】

次に不均一触媒 5 を触媒 11 の場合と同様の方法でシッフ塩基修飾鎖体 4 から調製した。

【0 2 0 9】

次に不均一触媒 5 および 11 の両方を更に特性化し、その構造を X 線回折、窒素吸着分析、ラマン分光分析、X 線蛍光および固体状態 NMR 分析により原料の MCM-41 物質と比較した。結果を以下に示す。

40

【0 2 1 0】

XRD 測定結果によれば合成されたメソポーラスな支持体が MCM-41 構造を有していることが確認された。焼成された MCM-41 は 3.733 nm (100) の d スペーシングで極めて強力なピークを示し、そして 3 つの弱いピークを 2.544 nm (110)、2.010 nm (200) および 1.240 nm (210) も示した。これらの 4 つのピークは $a_0 = 4.310 \text{ nm}$ ($a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$) の 6 方晶系単位セルにフィットする。不均一触媒 5 の場合は d 100 スペーシングおよび a_0 はそれぞれ 3.611 nm および 4.170 nm となる。触媒 11 の場合は数値はそれぞれ 3.714 nm および 4.289 nm となる。不均一触媒の XRD パターンは本質的にプリスチン MCM-41 の

50

ものと同様であるため、支持体の長距離秩序の構造は温存されていることが確認された。

【0211】

N₂ 吸着測定および X R D 分析から得られたデータを以下に総括する。

【0212】

【表23】

触媒	S_{BET} (m ² /g) ^a	V_p (cm ³ /g) ^b	APD (nm) ^c	壁厚 ^d
MCM-41	1451	1.032	2.57	1.74
5	592	0.6054	2.40	1.77
11	602	0.6108	2.42	1.79

10

【0213】

^a N₂ 吸着等温曲線の脱着分岐部から得られた B E T 表面積 (B E T 表面積 = B r u n a u e r - E m m e t t - T e l l e r 表面積)。 ^b B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a 式から得られた孔容量。 ^c メソポーラスな直径は P S D 曲線から得た (P S D 曲線 = 孔径分布曲線)。 ^d 壁圧 = a 0 - A P D (A P D = 平均孔径)。

【0214】

触媒の表面積、孔容量および孔径はメソポーラス物質に関して期待されていた通りであった。更にまた、MCM-41および不均一触媒の両方の多孔性の測定によればI V型のI U P A C 吸着 - 脱着等温曲線であった。上記した通り、不均一触媒のB E T 表面積および孔容量はMCM-41と比較した場合約60%減少した。これらの全ての結果はMCM-41の内部細孔が触媒鎖体により占有されており、メソポーラス細孔の接触容易性および構造が修飾後に維持されていることを示している。

20

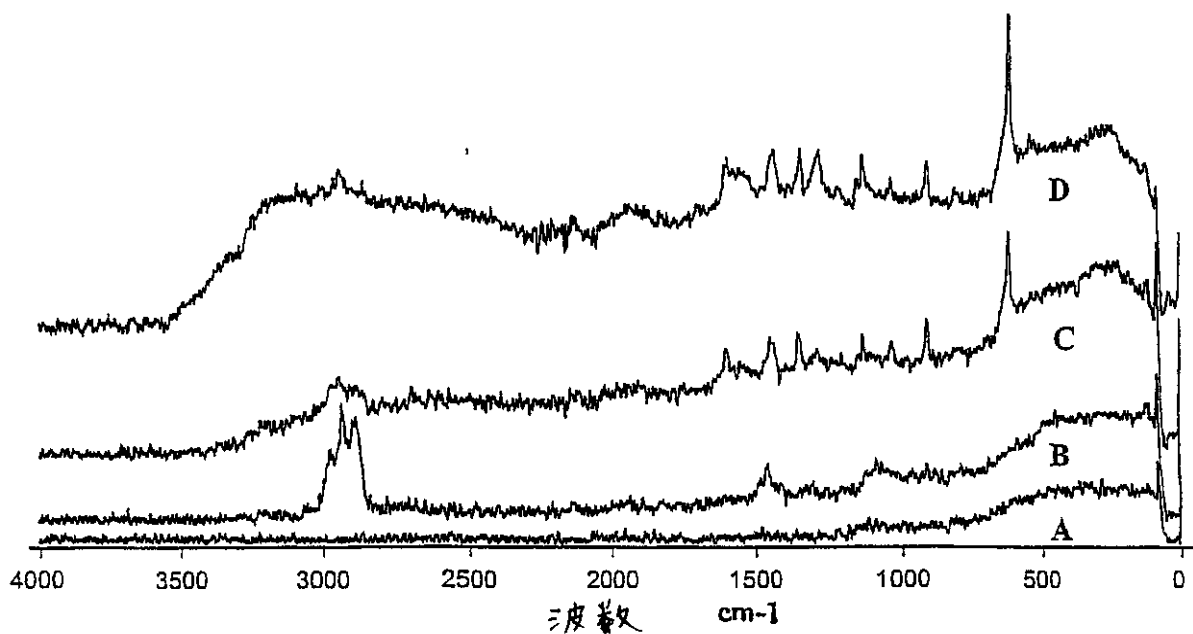
【0215】

トリス(アルコキシ)シリル官能性付与均一鎖体(それぞれ4および10)およびMCM-41表面の間の共有結合の形成を確認するために、ラマン分光分析を実施した。ここでは不均一触媒5を与える係留工程のみを論じる。MCM-41(下記の図A)とスペーサー修飾MCM-41(下記の図B)のラマンスペクトルの比較によれば、MCM-41ベースライン上のスペーサーの振動の重複が明らかに示されている。MCM-41および不均一触媒5(下記の図D)のラマンスペクトルの比較によれば、均一な種4のグラフト化が判明する。スペーサー修飾均一触媒4(下記の図C)と触媒5のラマンスペクトルの比較を行うことにより均一触媒の化学結合に関する如何なる疑問点も排除する。均一触媒4のスペクトルの各ピークがまた不均一触媒5のスペクトル中にも存在することが明らかにされる。図Cと比較した場合の図Dにおける一部のピークの僅かなシフトは担体への触媒の化学結合に由来する種々の官能基の化学環境の変化を示している。結論として、ラマンおよびB E T データの両方が望ましい共有結合の係留を確認するものであるといえる。

30

【0216】

【表 2 4】



10

【0217】

20

図：MCM-41 (A)、MCM-41 + スペース (B)、スペース修飾均一触媒 4 (C) および不均一触媒系 5 (D) のラマンスペクトル

XRF 測定によれば、0.1069 ミリモル Ru 鎖体 / g 不均一触媒 5 および 0.054 ミリモル Ru 鎖体 / g 不均一触媒 11 の負荷が明らかにされる。

【0218】

不均一触媒 5 および 11 の構造はまた固体状態 NMR によっても調べた。MCM-41 の場合、プロトンスペクトルはシラノール基または水の存在を明らかにするのみである。MCM-41 の ^{29}Si CP MAS NMR においては、90 ppm、100 ppm および 110 ppm の 3 種のピークが観察された。これらの値はそれぞれ $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ および $\text{Si}(\text{OSi})_4$ に帰属させることができる。MCM-41 + アミノプロピルトリエトキシシランおよび MCM-41 + プロモプロピルトリエトキシシランのプロトンスペクトルは $-\text{CH}_2$ および $-\text{CH}_3$ 基の存在を明らかにするのみである。0 ppm 近傍の小さいシグナルはスペース分子の SiCH_2 に帰属させることができる。しかしながら、これらの試料の ^{13}C CP MAS NMR スペクトルはある興味深い特徴を明らかにしている。MCM-41 + アミノプロピルトリエトキシシランについては、50 ppm および 70 ppm の 2 つのピークはそれぞれ $-\text{OCH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{N}-$ の立体配置に帰属させることができる。MCM-41 + プロッティングもプロピルトリエトキシシランについては、50 ppm および 36 ppm の 2 つのピークはそれぞれ $-\text{OCH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{Br}-$ の立体配置に帰属させることができる。ブロードな未分解のピークとして観察される 50 ppm 近傍のシグナルはグラフト化が完了していないことを示している。MCM-41 + アミノプロピルトリエトキシシランについては、 ^{29}Si CP MAS NMR スペクトルは -58.34 ppm における $(\text{SiO})_3\text{Si}^+\text{C}-$ 種および -106.98 ppm における $(\text{SiO})_2(\text{OEt})\text{Si}^+\text{C}-$ 種の存在を明らかに示している。MCM-41 + プロモプロピルトリエトキシシランについては、これらのシグナルはそれぞれ -59.69 ppm および -106.0 ppm において観察される。両方の試料について、 $(\text{SiO})_2(\text{OH})\text{Si}^+\text{C}-$ シグナルの存在が分解される。MCM-41 + アミノプロピルトリエトキシシランおよび MCM-41 + プロモプロピルトリエトキシシランについては、これらのシグナルはそれぞれ -43.26 ppm および -43.98 ppm において観察される。Si-OH 種の存在は 1.8 ppm における小さいシグナルを示す 2 試料のプロトンスペクトルにより確認される。

30

40

50

【0219】

不均一ハイブリッド触媒のプロトンスペクトルはブロードな未分解のピークとして芳香族および脂肪族のプロトンの存在を明らかにするのみである。それぞれ 8.96 ppm および 8.18 ppm において、触媒 5 および 11 のイミンプロトンの小さいピークが明らかにされる。不均一触媒の ^{13}C CP MAS NMR スペクトルはそれぞれ鎖体 5 および 11 の 166.1 ppm および 164.2 ppm において $-\text{C}=\text{N}-$ 結合の炭素を明らかにする。ここでもまた、スペクトルから芳香族および脂肪族の炭素原子が明らかにされる。 5.24 ppm 、 4.91 ppm 近傍においては、触媒 5 および 11 の $-\text{CH}_3$ および $-\text{SiCH}_2-$ ピークの重複が観察される。不均一触媒の ^{29}Si CP MAS NMR スペクトルはまた $(\text{SiO})_3\text{Si}^+\text{C}-$ 、 $(\text{SiO})_2(\text{OEt})\text{Si}^+\text{C}-$ および $(\text{SiO})_2(\text{OH})\text{Si}^+\text{C}-$ 種の存在を明らかにしている。不均一触媒の ^{31}P CP MAS NMR スペクトルは不均一触媒 5 および 11 についてそれぞれ 58.73 ppm および 58.23 ppm において $\text{P}(\text{シクロヘキシル})_3$ の存在を明らかにしている。これより、本発明者らは、MCM-41 上へのスパーサー分子を解した均一触媒の係留は共有結合 2 または 3 個により起こっていると結論する。

10

【0220】

実施例 19 - 不均一触媒による開環転移重合

実施例 18 の不均一触媒 5 および 11 の両方を使用して溶媒中の種々のオレフィンの開環転移重合を行った。市黒億点およびノルボルネン誘導体を Aldrich より購入し、窒素下 CaH_2 から蒸留した後に使用した。市販品等級の溶媒を乾燥し、窒素雰囲気下適切な乾燥剤上で 24 時間脱酸素処理し、蒸留した後に使用した。典型的な ROMP 実験において、トルエン中の触媒の懸濁液 0.005 mmol を 15 ml 容の容器に移し、その後トルエン/ジクロロメタン中の単量体を添加した（ノルボルネンは 2000 当量、シクロオクテンは 200 当量およびノルボルネン誘導体は 800 当量）。反応混合物を 6 時間 35 で攪拌し続けた。触媒を不活性化するため、エチルビニルエーテル/2,6-ジ-*t*-ブチル-メチルフェノール (BHT) 溶液 2.5 ml を添加し、完全な不活性化が起こるまで溶液を攪拌した。溶液をメタノール 50 ml (0.1% BHT 含有) に注ぎ込み、重合体を析出させ、濾過した。重合体を CHCl_3 に溶解することにより触媒を濾過した。次に高粘度となるまで CHCl_3 を真空下に重合体溶液から除去し、その後メタノール 100 ml を添加することにより重合体を析出させた。次に白色の重合体を濾過紙、一夜真空下に乾燥した。重合体の数および重量平均分子量 (M_n および M_w) および多分散性 (M_w/M_n) をポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィー (CHCl_3 、25) により測定した。使用した GPC 機材は PL ゲルカラムを装着した Waters の Maxima 820 システムである。DSC 測定はサーモメカニカル分析器 (TMA 2940) を使用しながら TA 機器 DSC-TGA (SDT 2960) により行った。形成された重合体の収率 [%] を以下の表 12 に示す。

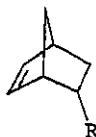
20

30

【0221】

【表 2 5】

表 12

基質	トルエン		ジクロロメタン	
	5	11	5	11
マイクロオクテン	98	90	100	100
				
R = H	78	65	86	76
R = エチル	100	100	100	100
R = ｳﾞｳﾞチル	100	100	100	100
R = ｳﾞｳﾞｳﾞシル	83	76	89	79
R = ｳﾞｳﾞｳﾞシル	81	71	84	72
R = エチリデン	34	28	45	32
R = フェニル	70	61	77	64
R = ミクロｳﾞｳﾞｳﾞシル	100	87	100	94
R = エチルｳﾞｳﾞｳﾞルナン	82	73	93	79
R = シｳﾞ	17	5	68	53
R = ヒドロキシｳﾞｳﾞチル	21	8	74	66
R = クロロｳﾞｳﾞチル	79	74	98	91
R = トリエトキシシリル	100	86	100	90

10

20

【0 2 2 2】

更にまた表 1 3 にまとめたデータによれば、使用した溶媒が得られた重合体の特性を決定付けることが明らかにわかる。多分散性が低く重合開始剤の効率が高くなるほどトルエンではなくジクロロメタンを使用することにより更に制御された状態で重合が進行することを示しているため、これは使用する触媒とは無関係である。

30

【0 2 2 3】

【表 26】

表 13

溶媒	触媒	基質	$M_n (\times 10^3)$	PDI
トルエン	5	シクロオクテン	28	1.65
		R=H	222	1.73
		R=エチル	119	1.63
		R=ブチル	154	1.69
		R=ヘキシル	154	1.64
		R=デシル	214	1.70
		R=エチリデン	55	1.67
		R=フェニル	138	1.83
		R=シクロヘキセニル	196	1.81
		R=エチルノルボルナン	149	1.75
		R=シアリ	77	1.98
		R=クロロメチル	106	1.59
		R=トリエトキシシリル	270	1.67
	11	シクロオクテン	28	2.01
		R=H	227	2.11
		R=エチル	132	2.14
		R=ブチル	179	2.03
		R=ヘキシル	157	1.96
		R=デシル	218	1.99
		R=エチリデン	56	2.13
		R=フェニル	151	2.08
		R=シクロヘキセニル	209	2.17
		R=エチルノルボルナン	162	2.01
		R=クロロメチル	132	1.93
		R=トリエトキシシリル	299	1.98
シクロヘキサン	5	シクロオクテン	26	1.33
		R=H	208	1.39
		R=エチル	107	1.43
		R=ブチル	143	1.36
		R=ヘキシル	155	1.40
		R=デシル	183	1.38
		R=エチリデン	61	1.46
		R=フェニル	136	1.42
		R=シクロヘキセニル	176	1.47
		R=エチルノルボルナン	156	1.42
		R=シアリ	94	1.52
		R=ヒドロキシメチル	102	1.56
		R=クロロメチル	116	1.29
		R=トリエトキシシリル	230	1.37
	11	シクロオクテン	27	1.71
		R=H	191	1.74
		R=エチル	116	1.70
		R=ブチル	150	1.63
		R=ヘキシル	139	1.69
		R=デシル	163	1.65
		R=エチリデン	43	1.76
		R=フェニル	121	1.78
		R=シクロヘキセニル	175	1.63
		R=エチルノルボルナン	143	1.68
		R=シアリ	84	1.77
		R=ヒドロキシメチル	102	1.79
		R=クロロメチル	117	1.53
		R=トリエトキシシリル	222	1.62

【0224】

実施例 20 - 不均一触媒の存在下の閉環転移重合

乾燥した 10 ml 容の容器内に触媒 5 モル % を計り込み、固体をベンゼン 2 ml 中に懸

濁することにより空気中のベンチトップ上で反応を行った。ベンゼン（2 ml）中の適切なジエン基質（0.1ミリモル）の溶液を内標準のドデカンとともに添加した。反応混合物を以下の表14に示す適切な温度で適切な時間攪拌した。生成物の形成およびジエンの消失はガスクロマトグラフィー（GC）でモニタリングし、アリル性メチレンのピークを積分を介して¹H-NMRスペクトル分析により再現性試験において確認した（溶媒は重水素化ベンゼンであり内標準は1,3,5-メシチレンとした）。反応混合物のGC分析はまたシクロ異性体、オリゴマーまたはテロメアの形成を区別した。

【0225】

表14は一部の代表的な基質を用いて得られた結果を総括したものであり、ここでは実施例18の触媒5および11の活性に対する反応温度および反応時間の影響を検討した。使用した温度や反応時間にかかわらず、触媒系11は系5よりも高い効率を示した。1,7-オクタジエン、ジアリルエーテルおよびジエチルジアリルマロネートは55℃で僅か4時間の時間でも両触媒系において円滑に環化を進行したが、トリおよびテトラ置換マロネート誘導体の変換のためには、より極端な条件が必要である。良好な触媒性能を達成するためには反応温度は決定的な因子であることも明らかである。重要な点は、閉環反応産物の後処理は単に触媒の濾別および溶媒の真空下蒸発よりなる点である。

【0226】

【表27】

表 14

基質	触媒5 55°C 4 h	触媒11 55°C 4 h	触媒5 55°C 17 h	触媒11 55°C 17 h	触媒5 85°C 4 h	触媒11 85°C 4 h	触媒5 85°C 17 h	触媒11 85°C 17 h
	4 h	4 h	17 h	17 h	4 h	4 h	17 h	17 h
ジエチルジアリルマロネート	77	86	100	100	100	100	100	100
トリ置換マロネート	<5	<5	27	32	11	20	41	58
テトラ置換マロネート	<5	<5	9	12	<5	8	28	37
1,7-オクタジエン	84	89	100	100	100	100	100	100
ジアリルエーテル	73	82	100	100	100	100	100	100
ジアリルフタレート	14	25	46	56	31	34	69	82
リナロール	8	13	28	35	18	19	51	73

【0227】

実施例21 - 不均一触媒存在下の原子転移ラジカル重合

従来の方法により、全試薬および溶媒を乾燥し、蒸留し、-20℃で窒素下に保存した。典型的なATRP実験においては、実施例18において製造した不均一触媒11の0.0117ミリモルを磁気攪拌子の入った3方向ストップコックでキャップしたガラス管（3回の真空-窒素サイクルにより脱気しておく）内に入れた。次にモル比[触媒]/[重合開始剤]/[単量体]が1:2:800となるようにスチレン（単量体として）および

1 - ブロモメチルベンゼン（重合開始剤として）を添加した。全液体を乾燥シリンジを用いながらアルゴン下に取り扱った。反応混合物を 110 で 17 時間加熱し、冷却した後、THF 中に希釈し、激しく攪拌しながらメタノール 50 ml 中に注ぎ込み、その後析出したポリスチレンを吸引濾過した。最後に重合体を CHCl_3 に溶解することにより触媒を濾別した。次に高粘度となるまで CHCl_3 を重合体溶液から真空下に除去し、次にメタノール 100 ml を添加することにより重合体を析出させ、濾別し、15 分間真空下に乾燥して分析した。重合体の収率は 73%、分子量 (M_n) は 39,000、そして多分散性指数 (M_w / M_n) は 1.62 であった。

【0228】

ATRP 反応のリビング特性を確認するために、本発明者等は以下の速度論的実験を行った。即ち、単量体の変換および数平均分子量 (M_n) を時間の関数として追跡し、単量体の変換に対する分子量および多分散性の依存性を図 8 に示した。 M_n について観察された直線的依存性は一定数の成長鎖を有する制御された過程と合致している。更にまた、重合進行中の多分散性の有意な低下 (73% 変換において 1.62 の値に達した) はラジカルが長寿命であることを示している。更にまた、一次速度論的プロット (図 9) は直線的な時間依存性を示しており、これは重合停止反応がほぼ完全に排除されたことを示している。したがって、本発明者等は重合が制御された態様で進行し、これにより所定の分子量と狭い多分散性を有するポリスチレンの合成が可能となったと結論した。

【0229】

実施例 22 - 不均一触媒の存在下の Kharasch 付加

従来の方法により、全試薬および溶媒を乾燥し、蒸留し、-20 で窒素下に保存した。反応は実施例 18 の触媒 5 または 11 の 0.01 ミリモルを乾燥した 10 ml 容の容器に計り込み、固体をトルエン 2 ml で懸濁することにより空气中ベンチトップ上で行った。次にトルエン (1 ml) 中のアルケン (3 ミリモル)、 CCl_4 (4.33 ミリモル) およびドデカン (0.083 ml) の溶液を添加し、反応混合物を表 15 に示す適切な反応温度において 17 時間加熱した。得られた生成物の収率は内標準としてドデカンを用いた反応混合物の GC 分析により求め、以下の表 5 に示した。

【0230】

【表 28】

	65 °C		85 °C	
	5	11	5	11
メチルメタクリレート	<5	14	16	43
イソブチルメタクリレート	<5	11	9	25
メチルアクリレート	<5	12	19	37
ブチルアクリレート	<5	9	13	22
スチレン	45	63	67	91
メチルアクリレート	51	77	74	85

【0231】

実施例 23 - 不均一触媒の存在下のビニル化反応

典型的なビニル化実験において、カルボン酸（ギ酸または酢酸）4.4 ミリモル、アルキン（フェニルアセチレンまたは 1,7-オクタジイン）4.4 ミリモルおよび実施例 18 の触媒 5 または 11 の 0.04 ミリモルをトルエン 3 ml の入った 15 ml 容のガラス容器に移した。次に反応混合物を不活性雰囲気下 100 で 4 時間加熱した。総収率はフェニルアセチレンまたは 1,7-オクタジインの $V_{\text{C-H}}$ の強度低下を追跡し、検量線を用いながら、ラマン分光分析により測定した。得られた生成物の立体配座は単量体の種々のフラグメント化を用いながら GC/MS により測定した。GC/MS 測定により以下に報告

するものの以外の生成物の形成を区別した。

【0232】

これらのビニル化実験の結果を表16に総括する(MはMarkovnikovの意味)。1,7-オクタジンを基質として使用した場合は、両方のカルボン酸の添加により、使用した触媒系にかかわらず三重結合への酸のレジオ選択的および立体選択的なアンチMarkovnikov付加に相当する(E)-アルカン-1-エニルエステルの選択的
10
形成が起こった。しかしながら総収率は使用した触媒およびカルボン酸の種類に依存している。(E)-アルカン-1-エニルエステルの形成のほかに、低い比率の(Z)-アルカン-1-エニルエステル、Markovnikov付加産物およびジ置換エノールエステルも得られた。アルキンとしてフェニルアセチレンを使用した場合、総収率は1,7-
10
オクタジンよりも明らかに高値となった。後者はビニル化過程において完全に異なる選択性を誘導し、即ち、不均一触媒はMarkovnikov付加産物の形成のために高い水準の反応性をもたらした。

【0233】

【表29】

表 16

触媒 / アルキン / カルボン酸	総収率 (%)	% M.	% アンチ M. (Z)	% アンチ M. (E)	% ジ置換エノールエステル
5 フェニルアセチレン / 酢酸	90	71	9	20	
	93	45	22	33	
11 フェニルアセチレン / 酢酸	96	82	5	13	
	99	74	9	17	
5 オクタジン / 酢酸	75	8	5	74	13
	86	11	3	79	7
11 オクタジン / 酢酸	63	6	4	72	18
	75	15	—	78	7

20

【0234】

実施例24 - シッフ塩基修飾ホモ2金属ルテニウム鎖体の調製

本合成は図10に示すスキームに従って進行させた。式(2.a-f)を有するシッフ塩基置換ルテニウム鎖体を以下のとおり2工程において調製し、精製した。第1の工程においては、実施例1に従って調製した式(2.a-f)の適切なシッフ塩基のTHF(10ml)中の溶液にTHF(5ml)中のタリウムエトキシドの溶液を室温で滴加した。添加終了直後、淡黄色固体が形成し、反応混合物を20で2時間攪拌した。アルゴン雰囲気下に固体を濾過し、定量的収率で得られた該当するサリシルアルジミントリウム塩を更に精製することなく即座に次の工程において使用した。

30

【0235】

第2の工程においては、THF(5ml)中の該サリシルアルジミントリウム塩の溶液にTHF(5ml)中の式 $[RuCl_2(PCy_3)_2=CHC_6H_5]$ を有する触媒の溶液を添加した。反応混合物を4時間室温で攪拌した。溶媒を蒸発させた後、残存物を最少量のベンゼンに溶解し、0に冷却した。塩化タリウムを濾別した。溶媒を蒸発させた後、残存物をペンタン(-70)から再結晶させ、該当するシッフ塩基置換ルテニウム鎖体(2.a-f)を良好な収率で茶色固体として得た。

40

【0236】

次に、シッフ塩基置換ルテニウム鎖体(2.a-f)1ミリモルのベンゼン溶液(25ml)に式 $[RuCl_2(p\text{-クメン})_2]$ を有する二量体鎖体(1ミリモル)のベンゼン溶液(25ml)を添加した。溶液を室温で4時間攪拌し、その間、溶液から固体沈殿が形成した。この固体を不活性雰囲気下に濾過して単離し、ベンゼンで洗浄(30ml3回
50

）し、[（p-クメン）RuCl₂P（シクロヘキシル）₃]副生成物および未反応の原料がある場合はこれを除去した。クロロベンゼン/ペンタン混合物から再結晶させ、そして更にペンタン10ml（2回）で洗浄することにより残存クロロベンゼンを除去した後、生成物を真空中に乾燥し、以下に示す収率で2金属のシッフ塩基置換ルテニウム鎖体3・a-fを得た。該鎖体を更に核磁気共鳴（NMR）および赤外スペクトル分析（IR）で特性化し、その分析結果は以下のとおりとなった。

【0237】

2金属ルテニウム鎖体3・a：橙緑色粉末として0.419g（63％）。

【0238】

【表30】

10

¹H-NMR

(CDCl₃) δ 19.97 (d, 1H), 9.03 (d, 1H), 7.64 (t, 1H), 7.09-7.44 (br m, 7H), 7.01 (t, 1H), 5.58 (d, 1H), 5.46 (d, 1H), 5.29 (d, 1H), 5.15 (d, 1H), 3.31 (d, 3H), 2.92 (septet, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.35 (d, 3H), および 1.32 (d, 3H). IR (cm⁻¹) 3060 (ν_{CH}, w), 3054 (ν_{CH}, w), 2838-2901 (ν_{CH3}, br), 2806 (ν_{CH2}, w), 1617 (ν_{C=N}, s), 1605 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1583 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1506 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1455 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1449 (ν_{CH2}, w), 1382 (skel._{IPr}, m), 1361 (skel._{IPr}, m), 1106 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 1003 (ν_{skel.PCy3}, w), 773 (γ_{CH}, w), 564 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 544 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 512 (ν_{Ru-Cl}, w) および 440 (ν_{Ru-N}, w).

20

【0239】

元素分析値（％）：Ru₂C₂₅H₂₈ONCl₃（666.96）の計算値：C 45.02、H 4.23、N 2.10；測定値：C 45.10、H 4.25、N 2.11。

【0240】

2金属ルテニウム鎖体3・b：橙緑色粉末として0.476g（67％）。

【0241】

【表31】

¹H-NMR

(CDCl₃) δ 20.02 (d, 1H), 9.08 (d, 1H), 8.34 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.45 (t, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.16 (d, 1H), 5.64 (d, 1H), 5.52 (d, 1H), 5.33 (d, 1H), 5.19 (d, 1H), 3.36 (d, 3H), 2.96 (septet, 1H), 2.21 (s, 3H), 1.40 (d, 3H) および 1.37 (d, 3H). IR (cm⁻¹) 3054 (ν_{CH}, w), 3047 (ν_{CH}, w), 2835-2898 (ν_{CH3}, br), 2802 (ν_{CH2}, w), 1615 (ν_{C=N}, s), 1600 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1577 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1550 (ν_{NO2}, s), 1500 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1447 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1441 (ν_{CH2}, w), 1382 (skel._{IPr}, m), 1363 (skel._{IPr}, m), 1332 (ν_{NO2}, s), 1098 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 997 (ν_{skel.PCy3}, w), 768 (γ_{CH}, w), 558 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 540 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 503 (ν_{Ru-Cl}, w) および 437 (ν_{Ru-N}, w).

30

【0242】

元素分析値（％）：Ru₂C₂₅H₂₇O₃N₂Cl₃（711.94）の計算値：C 42.17、H 3.82、N 3.93；測定値：C 42.24、H 3.84、N 3.91。

【0243】

2金属ルテニウム鎖体3・c：橙色粉末として0.511g（61％）。

【0244】

40

【表 3 2】

¹H-NMR (CDCl₃) δ

19.48 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.72 (t, 1H), 7.44 (t, 2H), 7.38 (t, 1H), 7.12 (t, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.06 (d, 1H), 7.02 (s, 1H), 5.45 (d, 1H), 5.30 (d, 1H), 5.17 (d, 1H), 5.06 (d, 1H), 2.84 (septet, 1H), 2.06 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.89 (d, 3H), 1.28 (d, 3H) および 1.24 (d, 3H). IR (cm⁻¹) 3052 (ν_{CH}, w), 3038 (ν_{CH}, w), 2848-2968 (ν_{CH3}, br), 1601 (ν_{C=N}, s), 1579 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1523 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1466 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1443 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1385 (skel._{IPr}, m), 1367 (skel._{IPr}, m), 1062 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 1003 (ν_{skel.PCy3}, w), 801 (γ_{CH}, w), 784 (γ_{CH}, w), 692 (ν_{C-Br}, s), 666 (ν_{Ru-N}, w), 554 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 527 (ν_{Ru-O-Ph}, w) および 492 (ν_{Ru-Cl}, w).

10

【 0 2 4 5 】

元素分析値 (%) : Ru₂C₃₂H₃₃ONCl₃Br (835.97) の計算値 : C 45.97、H 3.98、N 1.68 ; 測定値 : C 46.03、H 4.01、N 1.65。

【 0 2 4 6 】

2 金属ルテニウム鎖体 3 . d : 暗橙色粉末として 0.602 g (68%)。

【 0 2 4 7 】

【表 3 3】

¹H-NMR

(CDCl₃) δ 19.50 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.10 (d, 2H), 7.76 (t, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.15 (d, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 5.49 (d, 1H), 5.36 (d, 1H), 5.21 (d, 1H), 5.11 (d, 1H), 2.86 (septet, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.96 (d, 3H), 1.31 (d, 3H) および 1.29 (d, 3H). IR (cm⁻¹) 3045 (ν_{CH}, w), 3031 (ν_{CH}, w), 2844-2963 (ν_{CH3}, br), 1597 (ν_{C=N}, s), 1576 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1541 (ν_{NO2}, s), 1517 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1458 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1440 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1389 (skel._{IPr}, m), 1369 (skel._{IPr}, m), 1322 (ν_{NO2}, s), 1044 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 995 (ν_{skel.PCy3}, w), 793 (γ_{CH}, w), 779 (γ_{CH}, w), 683 (ν_{C-Br}, s), 659 (ν_{Ru-N}, w), 541 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 514 (ν_{Ru-O-Ph}, w) および 482 (ν_{Ru-Cl}, w).

30

【 0 2 4 8 】

元素分析値 (%) : Ru₂C₃₂H₃₂O₃N₂Cl₃Br (880.95) の計算値 : C 43.63、H 3.66、N 3.18 ; 測定値 : C 43.71、H 3.70、N 3.17。

【 0 2 4 9 】

2 金属ルテニウム鎖体 3 . e : 黄緑色粉末として 0.597 g (73%)。

【 0 2 5 0 】

【表 3 4】

¹H-NMR

(CDCl₃) δ 19.71 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.55 (t, 1H), 7.11-7.44 (br m, 8 H), 6.66 (t, 1H), 5.42 (d, 1H), 5.27 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 5.01 (d, 1H), 3.41 (septet, 1H), 2.81 (septet, 1H), 2.25 (septet, 1H), 2.01 (s, 3H), 1.67 (d, 3H), 1.29 (d, 3H), 1.26 (d, 3H), 1.21 (d, 3H) および 0.82 (dd, 6H). IR (cm⁻¹) 3059 (ν_{CH}, w), 3040 (ν_{CH}, w), 2857-2961 (ν_{CH3}, br), 1607 (ν_{C=N}, s), 1586 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1527 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1469 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1445 (ν_{C=C(Ph)}, w), 1383 (skel._{IPr}, m), 1364 (skel._{IPr}, m), 1070 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 1009 (ν_{skel.PCy3}, w), 806 (γ_{CH}, w), 794 (γ_{CH}, w), 688 (ν_{Ru-N}, w), 564 (ν_{Ru-O-Ph}, w), 537 (ν_{Ru-O-Ph}, w) および 508 (ν_{Ru-Cl}, w).

40

【 0 2 5 1 】

元素分析値 (%) : Ru₂C₃₆H₄₂ONCl₃ (813.18) の計算値 : C 53.17、

50

H 5 . 2 1、N 1 . 7 2 ; 測定値 : C 5 3 . 2 3、H 5 . 2 4、N 1 . 7 4。

【 0 2 5 2 】

2 金属ルテニウム鎖体 3 . f : 橙色粉末として 0 . 5 8 7 g (6 8 %)。

【 0 2 5 3 】

【 表 3 5 】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ

19.81 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.34-7.98 (br m, 8H), 7.06 (d, 1H), 5.39 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 5.08 (d, 1H), 4.97 (d, 1H), 3.51 (septet, 1H), 2.77 (septet, 1H), 2.32 (septet, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.74 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.20 (d, 3H), 1.16 (d, 3H) および 0.88 (dd, 6H). IR (cm^{-1}) 3054 (ν_{CH} , w), 3037 (ν_{CH} , w), 2850-2965 (ν_{CH_3} , br), 1602 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$, s), 1582 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph})}$, w), 1550 (ν_{NO_2} , s), 1528 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph})}$, w), 1464 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph})}$, w), 1444 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph})}$, w), 1387 (skel. $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, m), 1366 (skel. $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, m), 1331 (ν_{NO_2} , s), 1100 ($\nu_{\text{Ru-O-Ph}}$, w), 1057 ($\nu_{\text{skel. PCy}_3}$, w), 798 (γ_{CH} , w), 785 (γ_{CH} , w), 678 ($\nu_{\text{Ru-N}}$, w), 557 ($\nu_{\text{Ru-O-Ph}}$, w), 529 ($\nu_{\text{Ru-O-Ph}}$, w) および 496 ($\nu_{\text{Ru-Cl}}$, w).

10

【 0 2 5 4 】

元素分析値 (%) : $\text{Ru}_2\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$ (8 5 8 . 1 6) の計算値 : C 5 0 . 3 8、H 4 . 8 2、N 3 . 2 6 ; 測定値 : C 5 0 . 4 4、H 4 . 8 5、N 3 . 2 5。

【 0 2 5 5 】

実施例 2 5 - ジエチルジアリルアミノメチルホスホネートの調製

ジエチルアリルアミノエチルホスホネート 0 . 6 0 g (2 . 9 ミリモル) を乾燥ジエチルエーテル 5 0 m l に溶解し、そしてトリエチルアミン 1 . 1 7 g (1 1 . 6 ミリモル) を添加した。室温で 1 5 分間攪拌した後、アリルプロミド 1 . 4 0 g を滴加した。混合物を 4 日間還流した。水 5 0 m l を混合物に添加し、その後 CH_2Cl_2 5 0 m l で 3 回益した。有機層を合わせ MgSO_4 上に乾燥した。 MgSO_4 を濾過し、溶媒を蒸発させ、得られた生成物を高真空蒸留により更に精製し、0 . 1 m b a r の低圧力下において 6 5 の沸点を有するジエチルジアリルアミノメチルホスホネート 0 . 6 g (2 . 4 ミリモル、8 4 % 収率) を得た。この生成物は以下のスペクトルにより更に特性化された。

20

【 0 2 5 6 】

【 表 3 6 】

- $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 1.32 (3H, t, $J=7.1$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.33 (3H, t, $J=6.9$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.87 (2H, d, $J_{\text{P-H}}=10.9$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-P}$), 3.25 (4H, d, $J=6.27$ Hz, 2x $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 4.14 (4H, m, 2x, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 5.19 (4H, m, 2x $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) および 5.83 (2H, m, 2x, $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$),
- $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3) δ 16.50 (d, $J_{\text{P-C}}=4.8$ Hz, 2x $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 48.19 (d, $J_{\text{P-C}}=163.6$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-P}$), 58.09 (d, $J_{\text{P-C}}=7.3$ Hz, 2x $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 61.90 (d, $J_{\text{P-C}}=3.6$ Hz, 2x $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 118.17 (d, $J_{\text{P-C}}=2.5$ Hz, 2x $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) および 135.04 (2x $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$),
- $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3) δ : 26.01,

30

40

【 0 2 5 7 】

- 赤外分析 : 光吸収帯 1260 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$) および 1643 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)。
- 質量スペクトル分析 : 247 (M^+ , 3)、232 ($\text{M}^+ - 15$, 7)、206 (30)、110 ($\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2$, 100)、81 (14)、68 (21) および 41 (26)。

【 0 2 5 8 】

実施例 2 6 - ジエチル 1 H - ピロール - 1 - イルメチルホスホネートの調製

実施例 2 5 において調製したジエチルジアリルアミノメチルホスホネート 0 . 1 g (0 . 4 1 ミリモル) をクロロベンゼン 2 m l に溶解し、次に実施例 2 4 において調製した 2

50

金属ルテニウム鎖体 3 . e 0 . 0 1 4 g (0 . 0 2 ミリモル) を添加し、そして混合物を 6 0 で 1 6 時間攪拌した。カラムクロマトグラフィーによりクロロベンゼン蒸発後に触媒を除去し、ジエチル 1 H - ピロール - 1 - イルメチルホスホネート 0 . 0 4 g (0 . 1 8 ミリモル、収率 4 5 %) を得た。この生成物は以下のスペクトルにより更に特性化された。

【 0 2 5 9 】

【 表 3 7 】

- $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ : 1,27 (6H, t, $J=6,9$ Hz, $2\times \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 3,97-4,05 (4H, m, $2\times \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 4,26 (2H, d, $J_{\text{P-H}}=9,6$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-P}$), 6,17 (2H, s, $2\times \text{N-CH=CH}$), 6,72 (2H, s, $2\times \text{N-CH=CH}$),
- $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3) δ : 18,07 (d, $J_{\text{P-C}}=6,1$ Hz, $2\times \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 47,50 (d, $J_{\text{P-C}}=157,5$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-P}$), 64,48 (d, $J_{\text{P-C}}=6,1$ Hz, $2\times \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 110,69 ($2\times \text{N-CH=CH}$), 123,54 ($2\times \text{N-CH=CH}$),
- $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3) δ : 19,72,

10

【 0 2 6 0 】

- 赤外分析：光吸収帯 1244 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$) および 1496 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)。
- 質量スペクトル分析：217 (M^+ , 57)、202 ($\text{M}^+ - 15$. 17)、174 (13)、107 (29)、80 ($\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2$ 、100) および 53 (14)。

【 0 2 6 1 】

20

実施例 2 7 - ジアリルグリシンメチルエステルの調製

塩酸グリシンメチルエステル 1 . 5 g (1 1 . 9 ミリモル) を乾燥 THF 1 0 0 m l に添加し、その後トリエチルアミン 3 . 6 1 g (3 5 . 8 ミリモル) を添加した。室温で 1 5 分間攪拌した後、アリルプロミド 4 . 3 3 g (3 5 . 8 ミリモル) を滴加し、そして混合物を 1 6 時間還流した。2 N 塩酸 1 0 0 m l を添加し、次にジエチルエーテル 1 0 0 m l で益した。水相を酸抽出後に K_2CO_3 でアルカリ化し、そして CH_2Cl_2 (1 0 0 m l 3 回) で抽出した。有機層を MgSO_4 上に乾燥し溶媒を蒸発させた後、生成物を更にカラムクロマトグラフィーで精製し、100%の選択性で 0 . 7 8 g (5 . 7 5 ミリモル、収率 4 9 %) のジアリルグリシンメチルエステルを得た。この生成物は以下のスペクトルにより更に特性化された。

30

【 0 2 6 2 】

【 表 3 8 】

- $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ : 3,24 (4H; d, $J=6,6$ Hz, $2\times \text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 3,32 (2H, s, $\text{N-CH}_2\text{-COOMe}$), 3,69 (3H, s, COOCH_3), 5,13-5,24 (4H, m, $2\times \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5,86 (2H, ddt, $J=17,2$ Hz, $J=10,2$ Hz en $J=6,6$ Hz, CH-CH=CH_2),
- $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3) δ : 51,39 ($\text{N-CH}_2\text{-COOMe}$), 53,71 (COOCH_3), 57,27 ($2\times \text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 118,20 ($2\times \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 135,42 ($2\times \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) および 171,75 (COOMe),

40

【 0 2 6 3 】

- 赤外分析：光吸収帯 1643 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$) および 1741 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)。
- 質量スペクトル分析：169 (M^+ , - 41 . 25)、110 ($\text{M}^+ - \text{COOMe}$ 、100) および 41 ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2^+$ 、28)。

【 0 2 6 4 】

実施例 2 8 - メチル - 1 H - ピロール - 1 - イルアセテートの調製

実施例 2 7 で調製したジアリルグリシンメチルエステル 0 . 2 2 g (1 . 3 ミリモル) をクロロベンゼン 3 m l に溶解し、その後実施例 2 4 で調製した 2 金属ルテニウム鎖体 3 . e 0 . 0 4 6 g (0 . 0 6 4 ミリモル) を添加した。混合物を 6 5 で 1 6 時間攪拌し

50

た。クロロベンゼン蒸発後に触媒をカラムクロマトグラフィーにより除去し、100%の選択性でメチル1H-ピロール-1-イルアセテート0.05g(0.36ミリモル、収率28%)を得た。この生成物は以下のスペクトルにより更に特性化された。

【0265】

【表39】

- $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ : 3.76 (3H, s, COOCH_3), 4.56 (2H, s, $\text{N-CH}_2\text{-COOMe}$), 6.21 (2H, t, $\text{J}=1.98$ Hz, $2\times \text{N-CH=CH}$) および 6.67 (2H, t, $\text{J}=1.98$ Hz, $2\times \text{N-CH=CH}$),
 - $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3) δ : 50.68 ($\text{N-CH}_2\text{-COOMe}$), 52.51 (COOCH_3), 109.09 ($2\times \text{N-CH=CH}$), 121.74 ($2\times \text{N-CH=CH}$) および 169.22 (COOMe),

10

【0266】

- 赤外分析：光吸収帯 1745 cm^{-1} (C=O)。

- 質量スペクトル分析：139 (M^+ , 63) および 80 ($\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2$, 100)。

【図面の簡単な説明】

【0267】

【図1】本発明の実施形態による一般式(IA)を有するルテニウム触媒化合物を製造するための合成経路を示す。

20

【図2】本発明の別の実施形態による一般式(IC)を有するルテニウム触媒化合物を製造するための合成経路を示す。

【図3】1金属鎖体の一般式(IA)および(IB)、本発明の2金属鎖体の一般式(IVA)および(IVB)、および、式(IA)および(IB)においてその基 R_3 および R_4 が一緒になっている縮合環系の式(VI)を示す。

【図4】1金属中間体鎖体の式(IIA)、(IIB)、(IIIA)および(IIIB)および本発明の他の1金属鎖体の一般式(IC)および(ID)を示す。

【図5】本発明の1金属中間体鎖体の式(IIIC)および(IIID)を示す。

【図6】メソポーラスな結晶性モレキュラーシーブへの本発明の1金属鎖体の誘導体の係留を示す模式図である。

30

【図7】担体に共有結合する本発明の1金属鎖体の誘導体を製造するための2種の代替合成経路を示す。

【図8】本発明の不均一触媒の存在下の原子転移ラジカル重合により製造されたポリスチレンの分子量のおよび多分散性の時間または変換の関数としての進歩を示す。

【図9】本発明の不均一触媒の存在下の原子転移ラジカル重合により製造されたポリスチレンの分子量のおよび多分散性の時間または変換の関数としての進歩を示す。

【図10】本発明の2金属鎖体を製造するための合成経路を示す模式図である。

【図11】本発明のルテニウム1金属鎖体のカチオン種の調製を示す模式図である。

【 図 1 】

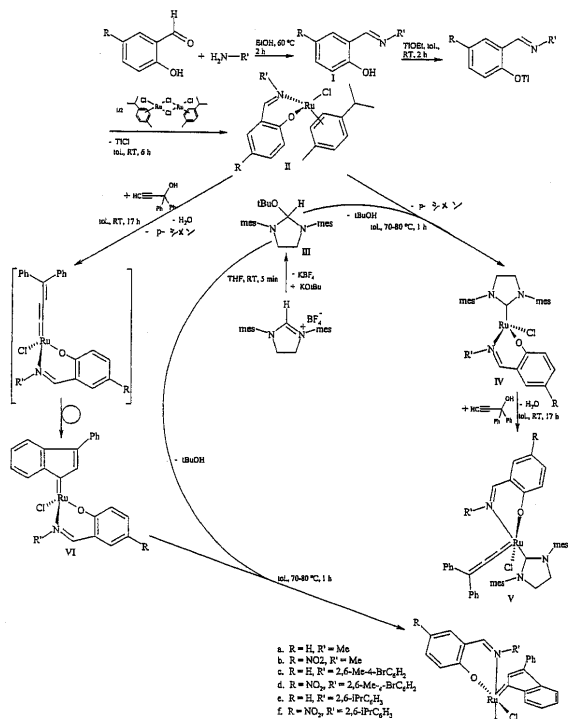


Figure 1

【 図 2 】

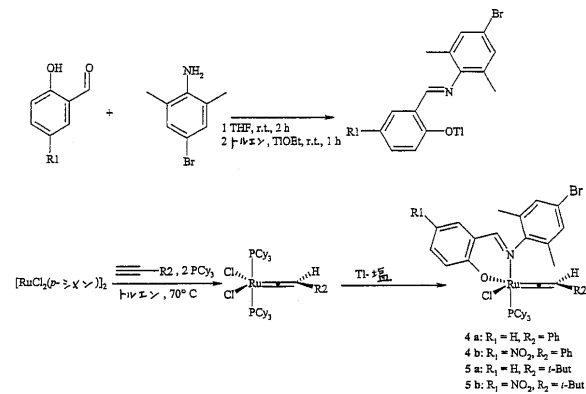
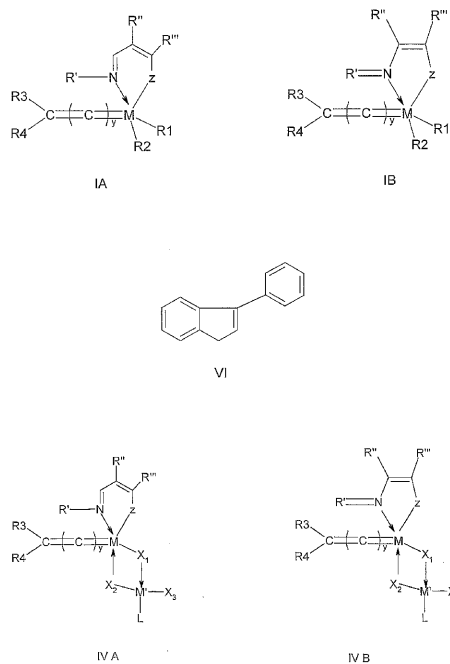


Figure 2

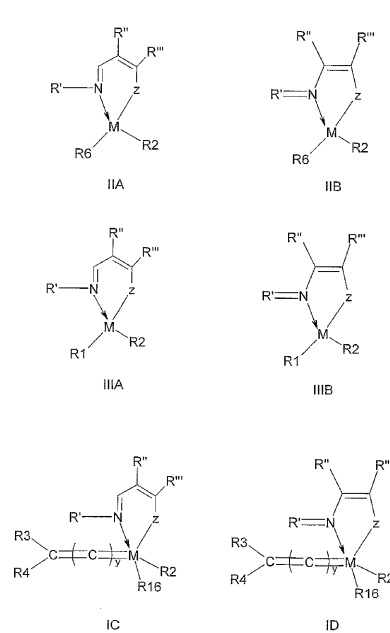
【 図 3 】

Figure 3



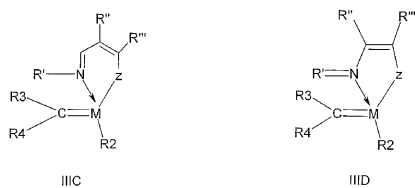
【 図 4 】

Figure 4



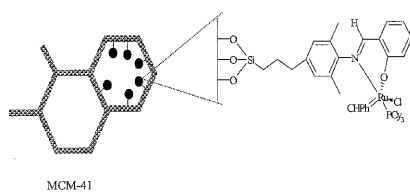
【 図 5 】

Figure 5



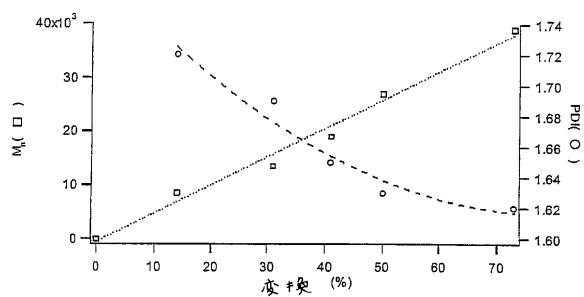
【 図 6 】

Figure 6



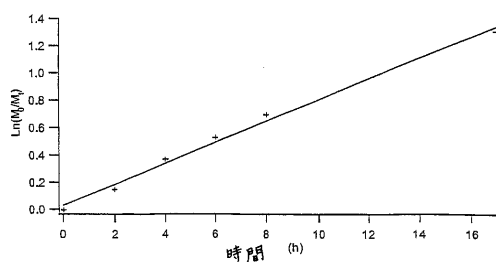
【 図 8 】

Figure 8



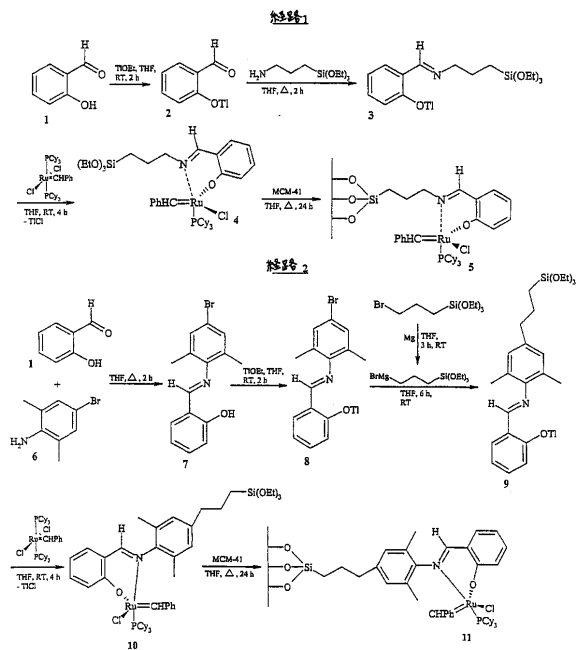
【 図 9 】

Figure 9

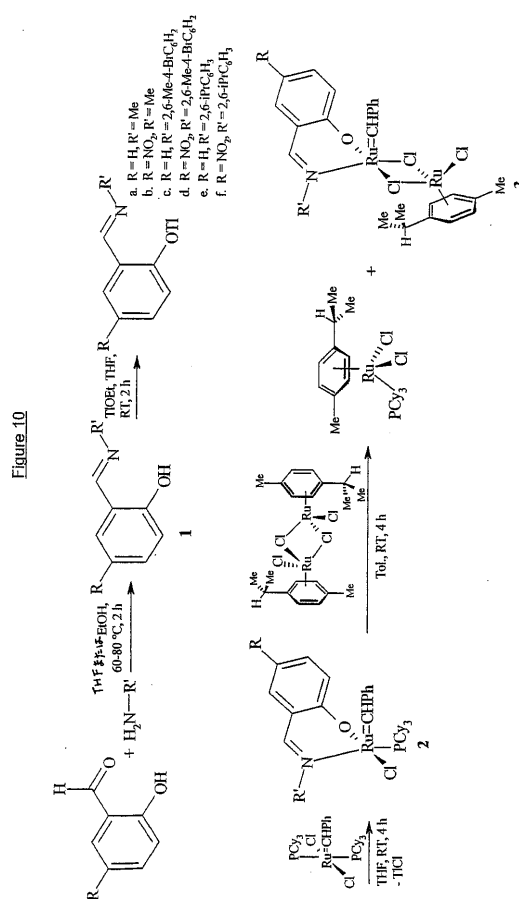


【 図 7 】

Figure 7

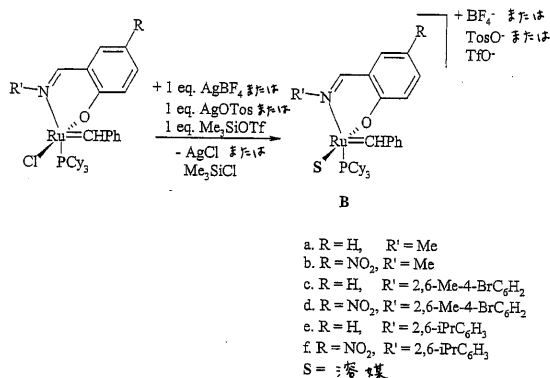


【 図 10 】



【 図 1 1 】

Figure 11



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成16年9月28日 (2004.9.28)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

カルベン配位子、多座配位子および1個以上の他の配位子を含み、前記他の配位子の少なくとも1個がpK_aが少なくとも15である制限（コンストレイント）立体障害配位子である、5配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物またはそのエナンチオマー。

【 請求項 2 】

多座配位子が、金属の配位に使用される少なくとも2個のヘテロ原子を含む、請求項1に記載の5配位金属鎖体。

【 請求項 3 】

ヘテロ原子2個のうちの少なくとも1個が窒素原子である、請求項2に記載の5配位金属鎖体。

【 請求項 4 】

前記他の配位子の1個がアニオン性配位子であるか、または、前記他の配位子の1個が溶媒であり、鎖体がアニオンと会合したカチオン性種である、請求項1～3のいずれかに記載の5配位金属鎖体。

【 請求項 5 】

pK_aが少なくとも15である前記制限立体障害配位子は誘導体であり、ここで1個以上の水素原子が、非イオン性プロホスファートランスーパー塩基、または、イミダゾール-

2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ビス(イミダゾリン - 2 - イリデン)、ビス(イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベン、の制限立体障害を与える基により置換されている、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 6】

図 3 に示す一般式 (I A) および (I B) の 1 つを有する金属鎖体から選択される請求項 1 記載の 5 配位金属鎖体であって、前記式中、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；

- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；

- R' 、 R'' および R''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルコキシシリル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R' および R'' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、それぞれの基は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルキルシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されており；

- R' は一般式 (I A) を有する化合物中に含まれる場合は R' 、 R'' および R''' と同様に定義され、一般式 (I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレン基またはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；

- R_2 はアニオン性配位子または溶媒であり、 R_2 が溶媒である場合は鎖体はアニオンに会合しており；

- R_3 はおよび R_4 は各々、水素、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される炭水化物基であり；

- R' ならびに R_3 および R_4 の一方は相互に結合して 2 座の配位子を形成し；

- R'' および R''' は相互に結合して窒素、リン、砒素およびアンチモンからなる群より選択されるヘテロ原子を含む脂肪族の環系を形成し；

- R_3 および R_4 は一緒になって縮合芳香族環系を形成し、

- y は M と R_3 および R_4 を担持した炭素原子との間の sp_2 炭素原子の数を示し、かつ 0 ~ 3 の整数である、5 配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 7】

R_1 が誘導体であり、ここで 1 個以上の水素原子がイミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ビス(イミダゾリン - 2 - イリデン)、ビス(イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環

カルベン、または、非イオン性プロホスファートランスーパー塩基、の制限立体障害を与える基により置換されている、請求項 6 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 8】

R_2 が C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、アリールアンモニウム、ハロゲン原子およびシアノからなる群より選択される、請求項 6 または 7 に記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 9】

金属が周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属である、請求項 1～8 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 10】

金属がルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、パラジウム、白金、ロジウム、パナジウム、亜鉛、カドミウム、水銀、金、銀、ニッケルおよびコバルトからなる群より選択される、請求項 1～9 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体。

【請求項 11】

図 4 に示す一般式 (I I I A) または (I I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体であって、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、それぞれの基は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1～3 個で置換されており；
- R' は一般式 (I I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；
- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；
- R_2 はアニオン性配位子である、4 配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 12】

図 4 に示す一般式 (I I A) または (I I B) の一方を有する 4 配位金属鎖体であって、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択され、前記各基は場合によりハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウ

ムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上、好ましくは 1 ~ 3 個で置換されているか、または、 R' および R'' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、前記基は、臭素、 C_{2-6} アルキル、 C_{2-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される置換基 R_5 1 個で置換されているが、または、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 2 個以上で置換されており；

- R' は一般式 (I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_2 はアニオン性配位子であり；

- R_6 は芳香族および不飽和の脂環族基、好ましくはアリール基および C_{4-20} シクロアルケニル基であって、前記基は 1 個以上の C_{1-6} アルキル基で場合により置換されたものである、4 配位金属鎖体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 13】

(a) 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の触媒活性 5 配位金属鎖体、および、
(b) 前記触媒活性 5 配位金属鎖体 (a) を支持するのに適する担体の支持量、を含む不均一触媒反応において使用するための、支持された触媒。

【請求項 14】

転移反応、原子転移ラジカル反応、付加重合反応およびビニル化反応からなる群より選択される反応における触媒成分としての、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 13 に記載の支持された触媒の使用。

【請求項 15】

少なくとも 1 つの第 1 のオレフィン性化合物を請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 13 に記載の支持された触媒に接触させるステップを包含する転移反応を行う方法。

【請求項 16】

前記第 1 のオレフィン性化合物を有機酸または無機酸あるいは好ましくはアルミニウム、チタンまたはホウ素系のルイス酸に接触させることを更に含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

1 つ以上のラジカル (共) 重合性の単量体の原子または基転移ラジカル重合のための触媒系の触媒成分としての下記の化合物の使用であって、

- 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の 5 配位金属鎖体または請求項 13 に記載の支持された触媒、または、

- 図 4 に示す一般式 (I C) および (I D) の一方を有する 5 配位金属鎖体または場合により担体の支持量と組み合わせたそのカチオン性種、ここで：

M 、 Z 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および y は請求項 6 において定義したものであり、

R_{16} は中性の電子供与体、例えば式 $P R_{17} R_{18} R_{19}$ のホスフィンであり、ここで R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して C_{1-20} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、ヘテロアリールおよびアリールからなる群より選択される、
から選択される化合物の使用。

【請求項 18】

前記化合物がラジカル転移可能な原子または基を有する重合開始剤および / または界面活性剤と組み合わせて使用される、請求項 17 に記載の使用。

【請求項 19】

場合により炭素原子 4 ~ 20 個を有するジエン 1 種以上と組み合わせた炭素原子 2 ~ 12 個を有する - オレフィン 1 種以上の付加重合のための触媒系であって、

(A) 請求項 6 記載の一般式 (I B) を有する鎖体、

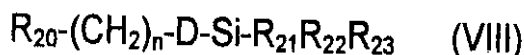
(B) 化合物 (A) と反応することによりそのイミン部分を金属アミン構造に変換する能力を有する化合物、および、

(C) 化合物 (A) と反応することによりイオン対を形成する能力を有する化合物、を含む、触媒系。

【請求項 20】

請求項 6 記載の 5 配位金属鎖体の担体への共有結合に適する誘導体であって、R' および/または R'' が下記式：

【化 1】



(式中、

- R_{20} は C_{1-6} アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、前記基は場合により、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルチニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルチルスルホニル、 C_{1-20} アルチニルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオ、アリールオキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R_{24} 1 個以上で置換されており；

- D は酸素、イオウ、ケイ素、アリーレン、メチレン、 CHR_{24} 、 $C(R_{24})_2$ 、 NH 、 NR_{24} および PR_{24} からなる群より選択される 2 価の原子または基であり；

- R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は各々独立して水素、ハロゲンおよび R_{24} からなる群より選択され；

- n は 1 ~ 20 の整数であり；

ただし、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} の少なくとも 1 個は C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキニルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオおよびアリールオキシからなる群より選択される) を有する基で置き換えられるか置換されている、誘導体。

【請求項 21】

(a) 請求項 20 に記載の誘導体、および、

(b) 担体、

の共有結合の生成物を含む、不均一触媒反応において使用するための支持された触媒。

【請求項 22】

直接または間接的にスペーサー分子を介して、その N および/または Z 原子により、および/または、R'、R'' または R''' が官能基を担持している場合は前記官能基により、コア分子に各々結合している、請求項 6 ~ 12 のいずれかに記載の 2 種以上の化合物を含む、デンドリマー物質。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/BE 03/00008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C07F19/00 C08F2/38	C07F15/00 B01J31/28
	C08G61/08 C07F9/40	C07C6/04 C07F9/572
C08F4/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C07F C08G C08F C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI, K. ET AL.) 9 June 1998 (1998-06-09) cited in the application the whole document	1-85
A	US 5 977 393 A (GRUBBS, R.H. ET AL.) 2 November 1999 (1999-11-02) cited in the application the whole document	1-85
X	EP 0 563 730 A (HOECHST A.-G., GERMANY) 6 October 1993 (1993-10-06) example 2	89
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 June 2003		23/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/BE 03/00008

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BEL'SKII, V. E. ET AL: "Hydrogen bonding of phenol and tert-butyl alcohol with phosphonates" ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII (1975), 45(12), 2606-9 , 1975, XP002243710 table I ----	90
X	FLOCH, VIRGINIE ET AL: "Phosphonolipids as non-viral vectors for gene therapy" EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY (1998), 33(12), 923-934 , 1998, XP002243711 Compound 7 ----	89
A	TOREKI, R. ET AL: "Metathetical Reactions of Re(VII) Alkylidene-Alkylidyne Complexes of the Type Re(CR')(CHR')(OCMe(CF ₃) ₂)" (R' = CMe ₃ or CMe ₂ Ph) with Terminal and Internal Olefins" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 115, 1993, pages 127-137, XP002243712 the whole document -----	1-85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/BE 03/00008

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5763548	A	09-06-1998	AU 720512 B2	01-06-2000
			AU 5306996 A	16-10-1996
			BR 9604887 A	30-11-1999
			CA 2216853 A1	03-10-1996
			CN 1183107 A	27-05-1998
			EP 0817806 A1	14-01-1998
			JP 3040172 B2	08-05-2000
			JP 10509475 T	14-09-1998
			US 6407187 B1	18-06-2002
			WO 9630421 A1	03-10-1996
			US 2002193538 A1	19-12-2002
			US 6512060 B1	28-01-2003
			US 6541580 B1	01-04-2003
US 5977393	A	02-11-1999	AU 1374399 A	15-06-1999
			EP 1042333 A1	11-10-2000
			JP 2002503640 T	05-02-2002
			WO 9926949 A1	03-06-1999
EP 0563730	A	06-10-1993	CA 2092775 A1	29-09-1993
			EP 0563730 A2	06-10-1993
			JP 6049082 A	22-02-1994
			NO 931136 A	29-09-1993

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 35/06	C 0 7 C 35/06	
C 0 7 C 229/12	C 0 7 C 229/12	
C 0 7 F 9/572	C 0 7 F 9/572	Z
C 0 8 F 4/40	C 0 8 F 4/40	
C 0 8 F 4/72	C 0 8 F 4/72	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 D 321/00	C 0 7 D 321/00	
C 0 7 F 15/00	C 0 7 F 15/00	A
C 0 7 M 7:00	C 0 7 M 7:00	

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

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 将行

(72)発明者 ベルポールト, フランシス・ウォルター・コーネリウス

ベルギー、ベー - 8 3 0 0 ギッツ、ノールダペールシュトラート、2 4・アー

(72)発明者 デ・クレルク, ボブ

ベルギー、ベー - 9 7 0 0 オウデナールデ、オーイオシュトラート、2 1 7

Fターム(参考) 4C022 MA01

4H006 AA01 AA02 AC28 AC52 BT12 BU32 FC22 FE12 NB16

4H039 CA40 CA42 CG50

4H050 AA01 AA02 AB40 AC20

4J015 DA07 DA08 DA09 DA10 EA04