

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4477879号
(P4477879)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 15/00 (2006.01)

C O 7 F 15/00

B O 1 J 31/22 (2006.01)

B O 1 J 31/22

X

請求項の数 7 (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2003-562130 (P2003-562130)	(73) 特許権者	508214547
(86) (22) 出願日	平成15年1月22日 (2003.1.22)		テレーヌ ソシエテ パル アクション
(65) 公表番号	特表2005-515260 (P2005-515260A)		サンプリフィエー
(43) 公表日	平成17年5月26日 (2005.5.26)		フランス, 6 2 3 2 0 ドロクール, ルー
(86) 国際出願番号	PCT/BE2003/000008		ト ダラス, プワット ポスタル 2 2
(87) 国際公開番号	W02003/062253	(74) 代理人	100093528
(87) 国際公開日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		弁理士 西川 繁明
審査請求日	平成17年10月11日 (2005.10.11)	(74) 代理人	100146282
(31) 優先権主張番号	02075250.7		弁理士 野田 直人
(32) 優先日	平成14年1月22日 (2002.1.22)	(74) 代理人	100162569
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 野村 康秀
(31) 優先権主張番号	60/349,956	(72) 発明者	ベルポールト, フランシス・ウォルター・
(32) 優先日	平成14年2月1日 (2002.2.1)		コーネリウス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ベルギー、ペー 8 3 0 0 ギッツ、ノー
前置審査			ルダベールシュトラート、2 4 ・アー
			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

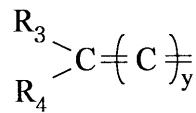
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選ばれる金属、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む 5 配位金属錯体、その塩、その溶媒和物、またはそのエナンチオマーであって、

a) 該カルベン配位子が、下記式

【化 1】



(式中、R₃ および R₄ は、各々、水素原子、または、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、アリール、アリールオキシ、C₁₋₂₀ アルコキシカルボニル、C₁₋₈ アルキルチオ、C₁₋₂₀ アルキルスルホニル、C₁₋₂₀ アルキルスルフィニル、C₁₋₂₀ アルキルスルホネート、アリールスルホネート、C₁₋₂₀ アルキルホスホネート、アリールホスホネート、C₁₋₂₀ 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る。R₃ および R₄ は、一緒になって縮合芳香族環系を形成してもよい。y は、0 ~ 3 の整数である。)

で表わされるカルベン配位子であり、

b) 該多座配位子が、金属の配位に使用される 2 個のヘテロ原子を含むものであって、そのうちの少なくとも 1 個が窒素原子である多座配位子であり、

c) 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（コンストレイント）立体障害配位子であり、

i) 該制限立体障害配位子が、非イオン性プロホスファトラン超強塩基または N-複素環カルベンであって、

ii) 該 N-複素環カルベンが、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、およびピロリリジニリデンからなる群より選択される N-複素環カルベンであり、該 N-複素環カルベンの複素環は、ベンゼン環に縮合したベンゾ縮合誘導体であってもよく、並びに、

iii) 前記の非イオン性プロホスファトラン超強塩基または N-複素環カルベンの 1 以上の水素原子が制限立体障害を与える基で置換されているものであり、

d) 該他の配位子が、該制限立体障害配位子以外の配位子を含む場合、該配位子は、アニオン性配位子または溶媒である、

ことを特徴とする 5 配位金属錯体、その塩、その溶媒和物、またはそのエナンチオマー。

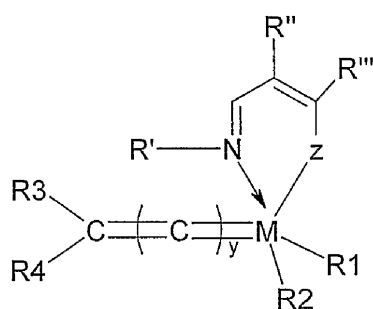
【請求項 2】

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、該金属錯体がアニオンと会合したカチオン性種である請求項 1 に記載の 5 配位金属錯体。

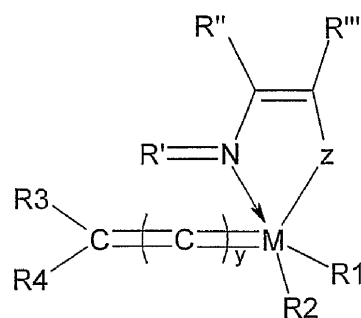
【請求項 3】

該 5 配位金属錯体が、下記一般式（I A）および（I B）

【化 2】



IA



IB

の 1 つを有する金属錯体から選択される 5 配位金属錯体であって、前記式中、

— M は、ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選ば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、水素原子、 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、アリーールおよびヘテロアリー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ール基またはヘテロアリーール基を形成し、

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、アリーール、アルキルスルホネート、アリーールスルホネート、アルキルホスホネート、アリーールホスホネート、 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

ーアリアルオキシシリル、 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ア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 の1個以上で置換されており；

ー 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'''' と同じに定義され、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、該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 の1個以上で置換されており；

ー 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、

該制限立体障害配位子が、非イオン性プロホスファトラン超強塩基またはN-複素環カルベンであって、

10

該N-複素環カルベンが、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、およびピロリリジニリデンからなる群より選択されるN-複素環カルベンであり、該N-複素環カルベンの複素環は、ベンゼン環に縮合したベンゾ縮合誘導体であってもよく、

前記の非イオン性プロホスファトラン超強塩基またはN-複素環カルベンの1以上の水素原子が制限立体障害を与える基で置換されている

ものであり；

ー 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、錯体は、アニオンに会合しており；

20

ー R_3 および R_4 は、各々、水素原子、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、アリアル、アリアルオキシ、 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、アリアルスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリアルホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、およびアリアルアンモニウムからなる群より選択される基であり；

ー R' 並びに 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てもよく；

30

ー 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てもよく；

ー 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てもよく、

ー y は、Mと R_3 および R_4 と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、

ことを特徴とする請求項1または2に記載の5配位金属錯体、その塩、その溶媒和物、またはそのエナンチオマー。

【請求項4】

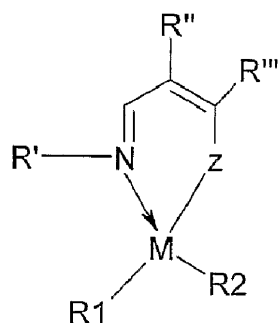
R_2 が、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、アリアル、アリアルオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリアルスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリアルホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、アリアルアンモニウム、ハロゲン原子およびシアノからなる群より選択されるものである請求項3に記載の5配位金属錯体。

40

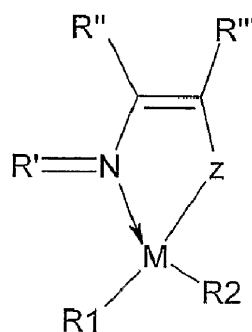
【請求項5】

下記一般式 (I I I A) または (I I I B)

【化 3】



IIIA



IIIB

10

の一方を有する 4 配位金属錯体であって、

— M は、ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選ば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、水素原子、 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 の 1 個以上で置換されており；

20

— R' は、一般式 (IIIA) を有する化合物中に含まれる場合は、 R' 、 R'' および R''' と同じに定義され、または、一般式 (IIIB) 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 の 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、

30

該制限立体障害配位子が非イオン性プロホスファトラン超強塩基または N-複素環カルベンであって、

該 N-複素環カルベンが、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、およびピロリリジニリデンからなる群より選択される N-複素環カルベンであり、該 N-複素環カルベンの複素環は、ベンゼン環に縮合したベンゾ縮合誘導体であってもよく、

前記の非イオン性プロホスファトラン超強塩基または N-複素環カルベンの 1 以上の水素原子が制限立体障害を与える基で置換されている

40

ものであり；

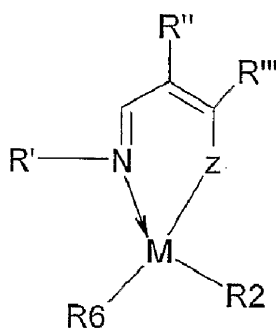
— R_2 は、アニオン性配位子である、

ことを特徴とする 4 配位金属錯体、その塩、その溶媒和物、またはそのエナンチオマー。

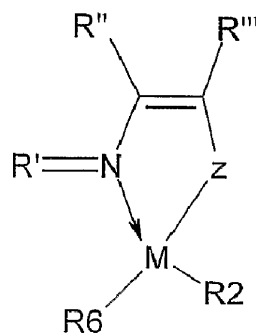
【請求項 6】

下記一般式 (IIA) または (IIB)

【化 4】



IIA



IIB

10

の一方を有する 4 配位金属錯体であって、

— M は、ルテニウムおよびオスミウムからなる群より選ば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、水素原子、 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 の 1 個以上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、該基は、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 の 1 個で置換されているか、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 の 2 個以上で置換されており；

20

30

— 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'''' と同じに定義され、または、一般式 (IIB) 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、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 の 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；

40

— R_6 は、芳香族および不飽和の脂環族基であって、該基は、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、

ことを特徴とする 4 配位金属錯体、その塩、その溶媒和物、またはそのエナンチオマー。

【請求項 7】

(a) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の触媒活性 5 配位金属錯体、および、

(b) 該触媒活性 5 配位金属錯体 (a) を支持するのに適する量の担体、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

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 α -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。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、このような方法に關与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】

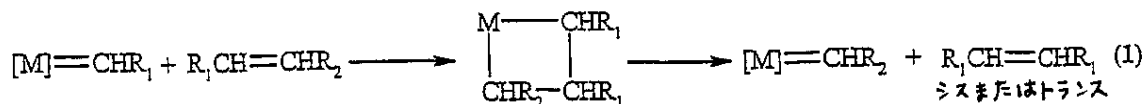
【0002】

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。

20

【0003】

【化1】



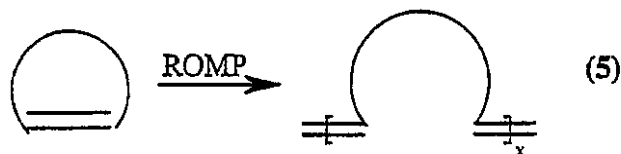
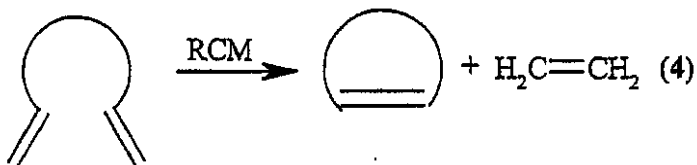
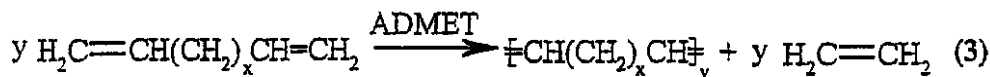
【0004】

30

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。

【0005】

【化 2】



【0006】

本発明もカップリング（式2）よりも潜在的に利点が多いものは2種の異なる末端オ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ADMET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、公知は閉環転移（以後RCM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ROMP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。

【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Grubbs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、例えばトリアルキ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。Grubbs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。

【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ATRP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。ATRP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。

10

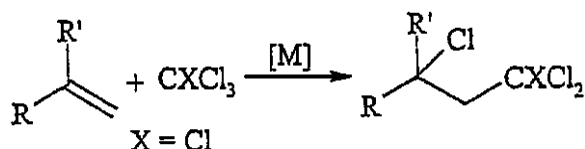
【0009】

ATRPの開発により、Kharasch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：

【0010】

【化3】

20



【0011】

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。

【0012】

30

ATRPはKharasch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ATRAと称する)とも呼ばれている。

【0013】

オレフィン転移反応におけるルテニウムアルキリデン鎖体の効率(ATRPおよびATRA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ATRPおよびATRA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ATRPおよびATRA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。

40

【0014】

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。

【0015】

ポリ- α -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

50

特性を有するポリ- α -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。WO 02/02649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、WO 02/02649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。WO 02/02649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。

10

【0016】

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】****【0017】**

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、 pK_a 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、ATRPまたはATRA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、ATRPまたはATRA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 dendrimer 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 α -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。

20

30

40

【0018】**(定義)**

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

50

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、プロプル、 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。

【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】

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ー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、ビフェニリル、ピセニル等であり、例えば縮合ベンゾー 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個以上を含むモノー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型が挙げられる。

【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

10

20

30

40

50

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。

【0028】

本明細書においては、ポリハロC₁₋₂₀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C₁₋₂₀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、C₂₋₂₀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、C₄₋₂₀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。

【0030】

本明細書においては、C₂₋₂₀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、C₁₋₂₀アルコキシという用語は、炭素原子20個までを有するC₁₋₆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C₁₋₆アルキル、C₃₋₁₀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。

【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。

【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）

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

10

20

30

40

50

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金属鎖体でまたは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】

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。

10

【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、

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。

20

【0039】

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, 977, 393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。

30

【0040】

より典型的には、本発明の金属鎖体の中核的特徴である 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。

40

【0041】

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、(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

50

方法を提供し、これは、下記工程：

— (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、(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、

10

【0042】

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。

【0043】

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 金属鎖体はテルペネンをルテニウム、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る。

20

【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。

30

【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、ATRP、ATRA およびビニル化反応においてもそれ自体触媒活性を有している。

【0047】

40

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；

— 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

50

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；

— 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 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てもよく；

— 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てもよく；

— 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てもよく、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トラン超強塩基（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（IV）を有する縮合芳香族環系を形成する。

【0052】

式（IA）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（IB）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。

【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（IA）および（IB）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（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 は一般式（IA）および（IB）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（IIIA）または（IIIB）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：

- 式 $R_3R_4R_7CO \equiv CH$ 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（IA）および（IB）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 $R_3C \equiv CH$ 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 $R_{21}C \equiv C - C \equiv CR_{22}$ 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。

【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たとおりであり（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。

【0056】

本発明はまた一般式（IA）および（IB）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（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 は式（IA）および（IB）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：

- 式 $R_3R_4R_7CO \equiv CH$ を有するアルキニル化合物、ただし R_3 および R_4 は式（IA）および（IB）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 $N_2CR_3R_4$ 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 $R_3C \equiv CH$ 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 $R_{21}C \equiv C-C \equiv CR_{22}$ 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、
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。

【0057】

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。

【0058】

本発明はまた、図4に示す一般式（IIIA）または（IIIB）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。

【0059】

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；

— 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(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、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(I A)および(I B)の化合物に関して既に記載した。一般式(I I A)、(I I B)、(I I I A)および(I I I B)を有するこのような化合物の全ては一般式(I A

10

20

30

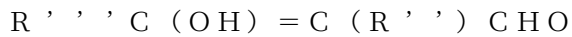
40

50

）および（I B）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（I I A）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β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I A、I I AまたはI I I A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炭に変換すること、次いで、該塩を例えば[RuCl₂(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（I I 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）またはアミノスチビン（ZがSbR' ' ' '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β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（I A）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。

【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

10

20

30

40

50

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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

げられる。後者はまた P S H-3 と称される物質の結晶性モレキュラーシープ組成物およびヘキサメチレンイミン、層化された M C M-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プ M C M-22 ; 米国特許第 4, 981, 663 号において M C M-35 ; 米国特許第 5, 236, 575 号において M C M-49 ; そして米国特許第 5, 021, 141 号において Z S M-12 の合成における使用について説明されている。モレキュラーシープ組成物 S S Z-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、R E Y、U S Y、R E U S Y、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、Z S M-20、B e t a、L、シリコアルミオホスフェート S A P O-5、S A P O-37、S A P O-40、M C M-9、メタロアルミノホスフェート M A P O-36、アルミノホスフェート V P I-5 およびメソポーラス結晶 M C M-41 からなる群より選択されるモレキュラーシープ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。

10

【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 (p i l l a r e d) 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に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。

20

30

40

【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 (I A) および (I B) 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

50

に支持された一般式 (I A) および (I B) 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。

10

【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℃に変化できる。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 (I A) または (I B) 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。

20

30

【0071】

本発明の特に (I A) および (I B) 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

40

50

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。

【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、ジアルキルフタレート、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エニル化合物、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。

10

【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、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、非環状オレフィンが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。 α , ω -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。

20

【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 $R_8CH=CHR_{10}$ 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 $R_8CH=CHR_9$ を有するモノオレフィンおよび式 $R_{11}CH=CHR_{10}$ 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。

30

【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。

40

【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：

【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】

10



【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、 $-\text{CHO}$ および $-\text{OR}_{12}$ 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 $\text{SiR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ 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。

【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-ドデカージエノール、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。

30

40

【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

50

。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（R I M）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製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：

（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、

（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、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（Mw/Mn）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R I M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（I A）および（I B）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 , β -エチレン性不飽和酸エステル、例えばC₁₋₁₀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A T R A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（I C）および（I D）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

10

20

30

40

50

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''''、R₂、R₃、R₄およびyは式(I A)および(I B)に関して前述のとおり定義したものであり、
- R₁₆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(I A)および(I B)の制限立体障害基R₁とは異なり、化合物(I C)および(I C)の中性の電子供与基R₁₆は約15未満のpK_aを有する。R₁₆の適当な例は式R R₁₇ R₁₈ R₁₉のホスフィン、ただしR₁₇、R₁₈およびR₁₉は各々独立してC₁₋₁₀アルキル、C₃₋₈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(I C)および(I D)はオレフィン転移反応の触媒作用においては化合物(I A)および(I B)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(I C)および(I D)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(I C)および(I D)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、R₁とR₁₆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100,000g/mol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、コーム、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

10

20

30

40

50

は式 $R_{31}R_{32}C=C R_{33}R_{34}$ 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）、 α 、 β -不飽和 C_{2-20} アルキル（好ましくはアセチレニル）、 α 、 β -不飽和 C_{2-20} アルケニル（好ましくはビニル）、ただし場合により（好ましくは α 位において）ハロゲン、 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。

10

【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】

20

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 α 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 α 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。

30

【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 $R_{35}R_{36}R_{37}CX_1$ 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

40

50

れる)、C(=O)NR₄₁R₄₂(式中R₄₁およびR₄₂は相互に独立して水素およびC₁₋₂₀アルキルからなる群より選択されるか、または、R₄₁とR₄₂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、C₂₋₂₀アルケニル(好ましくはビニル)、C₂₋₂₀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C₂₋₂₀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、X₁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R₃₅、R₃₆およびR₃₇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X₁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(ブロモメチル)-1, 3-ジブロモプロパン)であり、そして、好ましい例はR₃₅、R₃₆およびR₃₇の1つが、各々が独立して更にX₁基で置換されていて良いC₁₋₆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α, α'-ジブロモキシレンヘキサキス(α-クロロまたはα-ブロモメチル)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-フェニルエチルブロミド、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-C₁₋₆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C₁₋₆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関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R₂が好ましくはハロゲン、C₁₋₆アルコキシ、スルフェート、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ェート、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C₁₋₆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R₂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。

【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。

【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CO₂)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tertブチルエーテル、ジtert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ーキシレン、mーキシレン、pー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ー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。

10

【0104】

A T R P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～48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、A T R P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。

20

【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A T R P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。

30

【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A T R P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。

40

【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ーブロモイソブ

50

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A T R P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。

【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。

【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。

【0113】

A T R P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、A T R P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。

【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（例えばハロゲン化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）。

【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 α -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用の触媒活性5配位金属鎖体は一般式（IB）を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 α -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（IB）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アルコキシド、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、オキソニウム、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 α -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

10

20

30

40

50

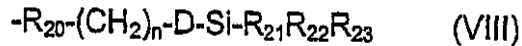
することが望ましい場合がある。

【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（IA）および（IB）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】



10

【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R₂₄1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、CHR₂₄、C(R₂₄)₂、NH、NR₂₄およびPR₂₄からなる群より選択される2価の原子または基であり；

20

— R₂₁、R₂₂およびR₂₃は各々独立して水素、ハロゲンおよびR₂₄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、R₂₁、R₂₂およびR₂₃の少なくとも1個は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アルキルスルホニル、C₁₋₂₀アルキニルスルフィニル、C₁₋₂₀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。

30

【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。適当な担体のより詳細な例は既に上記した通りである。

40

【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

50

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 dendritic 物質中に spacer 分子が存在する場合は該 spacer 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} アルキスルホニル、 C_{1-20} アルキスルフィニル、 C_{1-20} アルキルチオ、アリーールオキシおよびアリー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 I I I A 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 I V 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 V A 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 V I A 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、

— 周期律表の I I B、I I I B、I V B、V B、V I B、V I I B および V I I I B 族の何れかの金属の遷移金属族化合物、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、 C_{1-6} 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】

spacer 分子を本発明の dendritic 物質の構築において用いる場合は、該 spacer 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 $R_{20}-(CH_2)-D$ を有してよく、そして、ここで R_{20} 、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。

【0128】

本発明の dendritic 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 dendritic 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、該ヘテロジアリール化合物は、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（原料のヘテロジアリー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-ヘテロー-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 (I V A) および (I V B) において示すとおりであり、ここで M、Z、R、R'、R''、R'''、 R_3 および R_4 は式 (I A) および (I B) 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）、 X_1 、 X_2 および X_3 は R_2 に関して前述したとおり定義され、そして、L は R_{16} 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。

【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リル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】

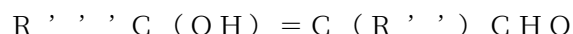
より広範には、本発明は上記した方法により得られる新しい1-ヘテロ-2, 4-シクロペンタジエン化合物に関する。

【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 Schiff 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 H_2NR' を有する第1アミンと、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(II B)と混同してはならない式(II)を有する Schiff 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 $[RuCl_2(p\text{-クメン})]_2$ 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 Schiff 塩基ルテニウム鎖体を得た。

【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(II B)と混同してはならない式(III)を有する t -ブトキシル化合物を、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 Schiff 塩基置換ルテニウム鎖体を得た。式(V)を有する純粋な Schiff 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。

【0135】

別の合成経路に従って、式(VI)を有する Schiff 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(V

10

20

30

40

50

ⅠⅠ)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 α -ブトキシル化合物の有機溶液を式(VⅠ)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(VⅠⅠ)を有する純粋な化合物を得る。

【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。

10

【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、バナジウム、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。

20

【0138】

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iPr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95%および93%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80℃でエタノール中攪拌することにより行った。0℃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90%~93%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。

30

【0139】

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(25℃で CDCl_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。

【0140】

【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 ー式 (I I. a) ~ (I I. 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 (I I. a) ~ (I I. 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 °C 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 °C) 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 °C 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 (I I. a) ~ (I I. f) のシッフ塩基ルテニウム鎖体を得た。

【0143】

実施例 3 ー式 (I V. a) ~ (I V. 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)を有するト-プ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(10ml)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(10ml)中の実施例2に従って調製した式(I. a)~(I. 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(3x10ml)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(15ml)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(5ml)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(3x10ml)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(15ml)中の実施例2に従って調製した式(I. a)~(I. 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(5ml)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(3x10ml)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(10ml)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(10ml)中の実施例3の通り調製した式(III)を有するト-プ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(3x10ml)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。

【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1ml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。

40

【0148】

【表 2】

表 1

単量体	ビレ	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
ヘ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
シクロヘ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

【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 (°C 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% ヘキセン -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 - シクロヘンテン
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 シクロヘンテン-2-エンエステル
リネロール	65	240	91% 4-ヒドロキシ-4-メチルシクロ ヘンテン
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 - メチルシクロヘンテン
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- ジメチルシクロヘンテン

【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（°C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-ブロモプロピオネート（単量体がメタクリレートの場合）、メチル-2-ブロモプロピオネート（単量体がアクリレートの場合）、1-ブロモシアノエタン（単量体がアクリロニトリルの場合）または（1-ブロモエチル）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.

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

【0153】

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0.0116モル(より詳細には、化合物(V. a)の上記した量をトルエン1mlおよびトルエン中0.2MのAgBF₄溶液56μlに添加し、次にAgClの濁度が観察されるまで20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、
 - － 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 : 800、
- 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。

【0154】

【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

【0155】

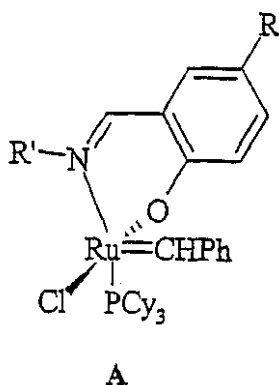
実施例11－ビニル単量体の原子転移ラジカル(共)重合

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(1998)17:3460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：

【0156】

【化7】



- a. R = H, R' = Me
- b. R = NO₂, R' = Me
- c. R = H, R' = 2,6-Me-4-BrC₆H₂
- d. R = NO₂, R' = 2,6-Me-4-BrC₆H₂
- e. R = H, R' = 2,6-iPrC₆H₃
- f. R = NO₂, R' = 2,6-iPrC₆H₃

【0157】

(式中、Cyはシクロヘキシルを示し、Phはフェニルを示し、Meはメチルを示し、i

Pr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の入った3方向ストップコックでキャップされたガラス試験管(真空一窒素サイクル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。

【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

【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。

【0162】

【表7】

表 6

触媒	$M_n(\times 10^3)$	$M_w(\times 10^3)$	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

【0163】

実施例12ー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

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 11 のルテニウムカルベン複合体を処理することにより図 11 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）。

【0164】

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。

【0165】

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。

【0166】

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。

【0167】

【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

【0168】

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 Mw、数平均分子量 Mn および多分散性指数（PDI）を示す。

【0169】

【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ー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(1ml)に溶解し、その後セプタムを通してトルエン(3ml)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ージクロロロジ(トリシクロヘキシルホスフィン)ビニリデンルテニウム鎖体の調製

40

トルエン(17ml)中の[RuCl₂(p-クメン)]₂(306mg、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(0.617g、2.2ミリモル)およびフェニルアセチレンC₆H₅C≡CH(0.102g、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4mlまで混合物を濃縮した。アセトン10ml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(CDCI₃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

【0173】

【表11】

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

【0174】

同様の操作法を用いて $Cl_2Ru \{=C=CHt-C_4H_9\} (P(シクロヘキシル)_3)_2$ 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

【0175】

【表12】

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

20

【0176】

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。

【0177】

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4a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

【0178】

【表13】

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 (多重線, 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

【0179】

図2において4b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。

【0180】

【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) (複合多重, 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) および 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 R_3 が α -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 (C_6D_6 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) および 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 R_3 が α -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 (C_6D_6 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) および 1.07 (s, 9H).

30

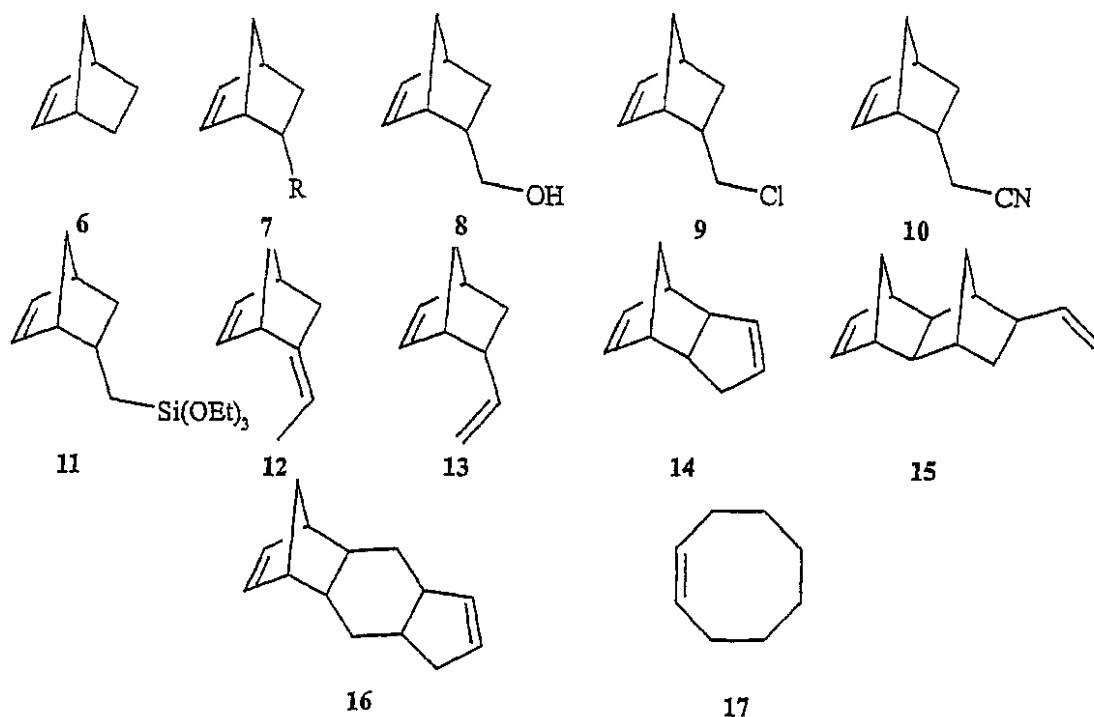
【0 1 8 5】

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】



【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ビーカーに移し、酸化抑制剤としての 2,6-ジ-tert-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。得られた菌糞 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 (%)	$M_n (\times 10^{-3})$	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) R = エチル	80	2	89	102	2.66
6	4b	7 (800) R = エチル	80	2	100	89	2.12
7	4a	7 (800) R = ギチル	80	2	100	443	2.10
8	4b	7 (800) R = ギチル	80	2	100	372	2.25
9	4a	7 (800) R = ハキシル	80	2	82	257	1.85
10	4b	7 (800) R = ハキシル	80		84	230	1.87
11	4a	7 (800) R = デシル	80	2	83	543	2.44
12	4b	7 (800) R = デシル	80	2	100	556	2.54
13	4a	7 (800) R = フェニル	80	2	74	223	2.01
14	4b	7 (800) R = フェニル	80	2	80	209	1.98
15	4a	7 (800) R = シクロヘキセニル	80	2	73	350	1.93
16	4b	7 (800) R = シクロヘキセニル	85	2	77	397	2.33
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	-	-
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

表 10 (続き)

実施例	触媒	単量体 (比)	温度 (°C)	時間 (時間)	収率 (%)	$M_n (\times 10^{-3})$	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 = ブチル	80	2	100	470	2.30
41	5b	7 (800) R = ブチル	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	R = C_6H_5	80	4	55	67	2.56
		8 (800)					

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 (比)						
						(%)		
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	^d	-	
60	5b	14 (800)	80	10	96	^d	-	
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	^d	-	
64	5b	16 (800)	80	10	100	^d	-	
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	-	-	

^d 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ビニ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た。2 時間後、溶液を 20 $^{\circ}\text{C}$ 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

【0196】

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Schlenk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 (Aldrich、97%)を通して乾燥した。 ^1H -NMRスペクトル(500MHz)はBrukerAM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BrukerDSX-300分光光度計を ^1H -NMRの場合は300.18MHz、 ^{13}C -NMRの場合は75.49MHz、 ^{31}P -NMRの場合は121.51MHzおよび ^{29}Si -NMRの場合は59.595MHzで操作することにより獲得した。スペクトルは12KHzまでのスピン周波数を与える慣用的な4mmのプローブヘッドを用いてMAS条件下において記録した。均一な触媒の係留はFRA106モジュールを有するラマン分光光度計BrukerEquinox55により確認した。不均一ハイブリッド触媒の負荷はVarianLibertyICP/MS分光光度計およびARL9400SequentialXRF分光光度計により測定した。XRDスペクトルはSiemens回折光度計D5000で記録した。元素分析はCarloErbaEA1110装置で実施した。BET分析はFlowprep060脱気装置を有するGemini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°C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MCM-41をXRD、N₂吸着およびラマン分光光度分析により特性化した。MCM-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THF15ml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°C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。THF15ml中のシッフ塩基配位子7(2ミリモル)の溶液に、室温でTHF(5ml)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。THF(10ml)中のMg粉2ミリモルの懸濁液に、ブ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、THF10ml中の触媒 $[RuCl_2(PCy_3)_2=CHPh]$ 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°C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(10ml3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°C)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 15mlに溶解した。この溶液を定量的に3g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3.733nm(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2.544nm(110)、2.010nm(200)および1.240nm(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d100スペーシングおよび a_0 はそれぞれ3.611nmおよび4.170nmとなる。触媒11の場合は数値はそれぞれ3.714nmおよび4.289nm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XRD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BET表面積（BET表面積＝Brunauer－Emmett－Teller表面積）。^b Barrett－Joyner－Halenda式から得られた孔容量。^c メソポーラスな直径はPSD曲線から得た（PSD曲線＝孔径分布曲線）。^d 壁圧＝ $a_0 - \text{APD}$ （APD＝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IV型のIUPAC吸着－脱着等温曲線であった。上記した通り、不均一触媒のBET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

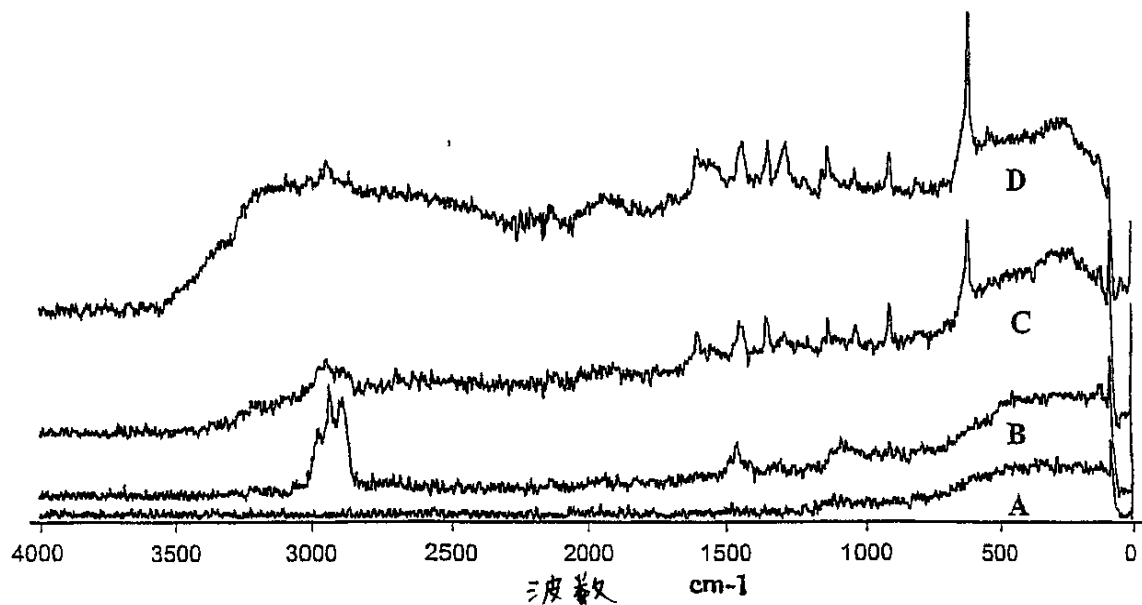
【0215】

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BET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】



【0 2 1 7】

図：MCM-41 (A)、MCM-41+スペーサー (B)、スペーサー修飾均一触媒 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。

【0 2 1 8】

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+ブ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サー分子の 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+ブ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+ブ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。 $\text{Si}-\text{OH}$ 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。

【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P(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ミリモルを15ml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-tert-ブチル-メチルフェノール(BHT)溶液2.5ml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50ml(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100ml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。

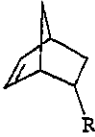
20

30

【0221】

【表 2 5】

表 12

基質	トルエン		ジクロロメタン	
	5	11	5	11
シクロオクテン	98	90	100	100
				
R = H	78	65	86	76
R = エチル	100	100	100	100
R = ブチル	100	100	100	100
R = n-オクチル	83	76	89	79
R = デシル	81	71	84	72
R = エチルデン	34	28	45	32
R = フェニル	70	61	77	64
R = シクロヘキシル	100	87	100	94
R = エチルノルボルナン	82	73	93	79
R = シア	17	5	68	53
R = ヒドロキシメチル	21	8	74	66
R = クロロメチル	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
	11	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
		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
シクロヘキサン	5	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
	11	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
	5	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
	5	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
	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

【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 mmol）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℃ 4 h	触媒 11 55℃ 4 h	触媒 5 55℃ 17 h	触媒 11 55℃ 17 h	触媒 5 85℃ 4 h	触媒 11 85℃ 4 h	触媒 5 85℃ 17 h	触媒 11 85℃ 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 mmol 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

、T H F中に希釈し、激しく攪拌しながらメタノール50ml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100ml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(Mn)は39,000、そして多分散性指数(Mw/Mn)は1.62であった。

【0228】

A T R P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(Mn)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。Mn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K h a r a s h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°C 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10ml容の容器に計り込み、固体をトルエン2ml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(1ml)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(0.083ml)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】

表 15

	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110.04ミリモルをトルエン3mlの入った15ml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°C 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 $V_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 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生成が起こった。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-エニルエステルの生成のほかに、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-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	触媒 / アルキン カルボン酸	触媒 / アルキン カルボン酸	総収率 (%)	% M.	% 反 M. (Z)	% 反 M. (E)	% ジ置換エノールエステル
5	フェニルアセチレン	ギ酸	90	71	9	20	
		酢酸	93	45	22	33	
		ギ酸	96	82	5	13	
11	フェニルアセチレン	酢酸	99	74	9	17	
		ギ酸					
5	オクタジン	ギ酸	75	8	5	74	13
		酢酸	86	11	3	79	7
		ギ酸	63	6	4	72	18
11	オクタジン	酢酸	75	15	—	78	7
		ギ酸					

【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タ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。

【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タリウム塩の溶液に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。

【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（30ml 3回）し、 $[(p\text{-クメン})RuCl_2P(\text{シクロヘキシル})_3]$ 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、

生成物を真空下に乾燥し、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】

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), 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), 440 (ν_{Ru-N}, w).

10

【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。

20

【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), 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), 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%)。

40

【0244】

【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).

20

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., ipr, m), 1366 (skel., ipr, 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、アリルブロミド 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 °C 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。

【 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,

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 : 2 4 7 (M^+ , 3)、2 3 2 (M^+-15 . 7)、2 0 6 (3 0)、1 1 0 ($\text{M}^+-\text{PO}(\text{OEt})_2$ 、1 0 0)、8 1 (1 4)、6 8 (2 1) および 4 1 (2 6)。

【 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. 014 g (0. 02 ミリモル) を添加し、そして混合物を 60 °C で 16 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 1H-ピロール-1-イルメチルホスホネート 0. 04 g (0. 18 ミリモル、収率 45 %) 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。

【0259】

【表37】

- $^1\text{H-NMR}$ (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

【0260】

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

【0261】

実施例 27—ジアリルグリシンメチルエステルの調製

20

塩酸グリシンメチルエステル 1. 5 g (11. 9 ミリモル) を乾燥 THF 100 ml に添加し、その後トリエチルアミン 3. 61 g (35. 8 ミリモル) を添加した。室温で 15 分間攪拌した後、アリルプロミド 4. 33 g (35. 8 ミリモル) を滴加し、そして混合物を 16 時間還流した。2 N 塩酸 100 ml を添加し、次にジエチルエーテル 100 ml 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 (100 ml 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. 78 g (5. 75 ミリモル、収率 49 %) 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。

【0262】

30

【表38】

- $^1\text{H-NMR}$ (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),

【0263】

- 赤外分析：光吸収帯 1643 cm^{-1} (CH=CH_2) および 1741 cm^{-1} (C=O)。
- 質量スペクトル分析：169 (M^+ , -41. 25)、110 (M^+-COOMe , 100) および 41 ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2+$, 28)。

40

【0264】

実施例 28—メチル-1H-ピロール-1-イルアセテートの調製

実施例 27 で調製したジアリルグリシンメチルエステル 0. 22 g (1. 3 ミリモル) をクロロベンゼン 3 ml に溶解し、その後実施例 24 で調製した 2 金属ルテニウム鎖体 3. e 0. 046 g (0. 064 ミリモル) を添加した。混合物を 65 °C で 16 時間攪拌した。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. 05 g (0. 36 ミリモル、収

50

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, $J=1.98$ Hz, $2\times \text{N-CH=CH}$), 6.67 (2H, t, $J=1.98$ 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 ($2\times \text{N-CH=CH}$), 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。

【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。

20

【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。

【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。

30

【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 2】

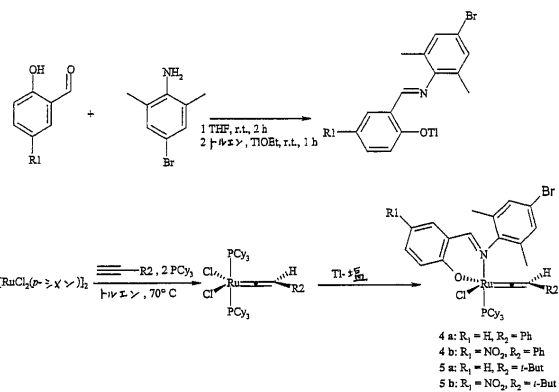


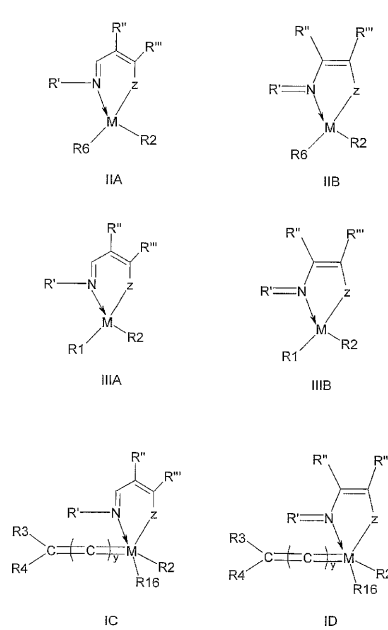
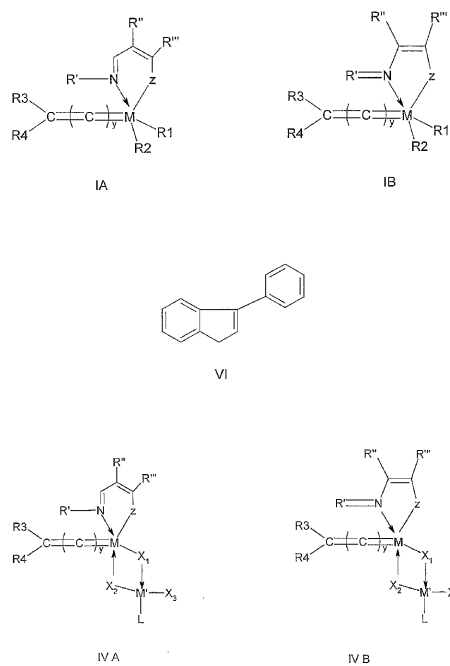
Figure 2

Figure 1

【図 4】

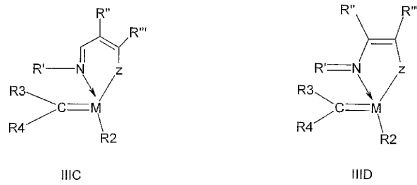
Figure 3

Figure 4



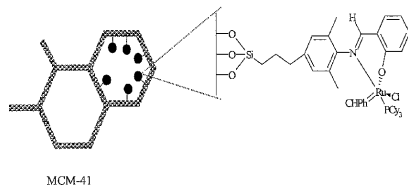
【図 5】

Figure 5



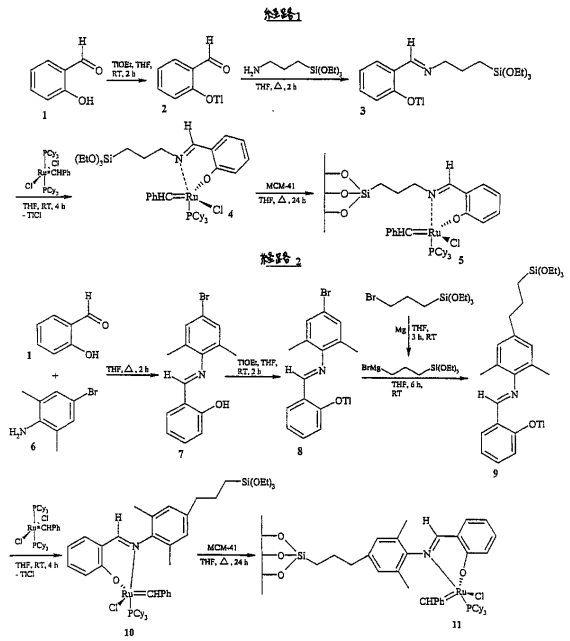
【図 6】

Figure 6



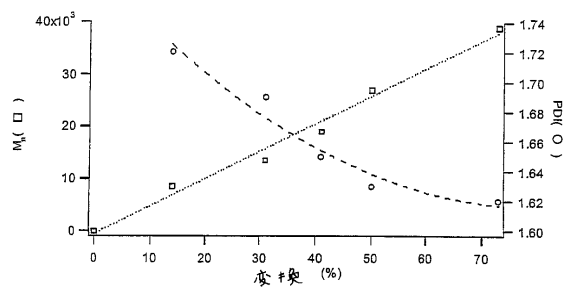
【図 7】

Figure 7



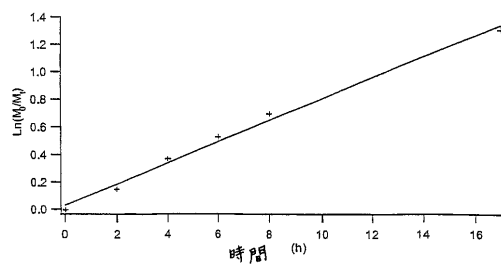
【図 8】

Figure 8



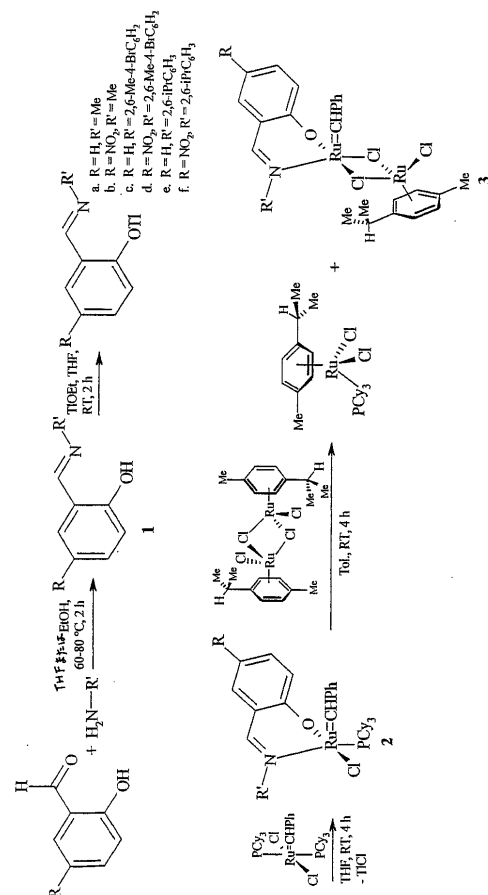
【図 9】

Figure 9



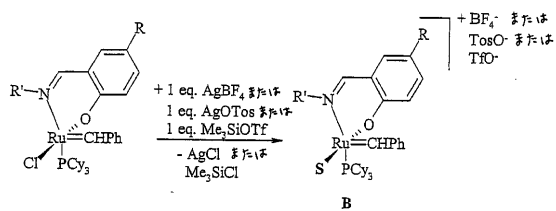
【図 10】

Figure 10



【図 11】

Figure 11



- B
- a. R = H, R' = Me
 b. R = NO₂, R' = Me
 c. R = H, R' = 2,6-Me-4-BrC₆H₂
 d. R = NO₂, R' = 2,6-Me-4-BrC₆H₂
 e. R = H, R' = 2,6-iPrC₆H₃
 f. R = NO₂, R' = 2,6-iPrC₆H₃
 S = 基

フロントページの続き

(72)発明者 デ・クレルク, ボブ

ベルギー、バー9700 オウデナールデ、オーイオシュトラート、217

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特表2002-503640 (JP, A)

特表2002-515061 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00

B01J 31/22

CA/REGISTRY(STN)