

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成27年11月19日(2015.11.19)

【公表番号】特表2015-502333(P2015-502333A)

【公表日】平成27年1月22日(2015.1.22)

【年通号数】公開・登録公報2015-005

【出願番号】特願2014-535775(P2014-535775)

【国際特許分類】

C 07 C 13/263 (2006.01)

C 07 F 9/50 (2006.01)

B 01 J 31/22 (2006.01)

C 07 F 15/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 13/263

C 07 F 9/50

B 01 J 31/22 Z

C 07 F 15/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成27年9月28日(2015.9.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質を調製するための方法であって、

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム中間体を形成すること；および

ルテニウム中間体をL型配位子と反応させてルテニウムカルベン錯体の先駆物質を形成すること；

を含み、ここで、前記ルテニウムの精錬塩が $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、多水和 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、または $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_1]$ であり、ルテニウム中間体が1つまたは複数のアンモニウムカチオンと1つまたは複数のハロゲン化物配位子を含む、前記方法。

【請求項2】

L型配位子はオレフィン、ホスフィン、ホスフィット、アミン、CO、N₂、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の発明。

【請求項3】

L型配位子は環状オレフィンを含む、請求項1に記載の発明。

【請求項4】

環状オレフィンはシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロノナジエン、シクロデカジエン、シクロウンデカジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、パラメンタジエン、フェランドレン、ノルボルナジエン、テルピネン、リモネン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項3に記載の発明。

【請求項5】

L型配位子はPR¹R²R³の構造を有するリン含有配位子を含み、

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項 1 に記載の発明。

【請求項 6】

リン含有配位子はトリフェニルホスフィンを含む、請求項 5 に記載の発明。

【請求項 7】

ハロゲン化水素は塩化水素、臭化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発明。

【請求項 8】

ルテニウム中間体は $(NH_4)_2 RuCl_6$ の構造を有する化合物を含む、請求項 1 に記載の発明。

【請求項 9】

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質が $[RuCl_2(COD)]_x$ (ここで、 x は 1 またはそれ以上の整数値である) の構造を有する物質を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発明。

【請求項 10】

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $RuCl_2(PR^1R^2R^3)_3$ の構造を有する物質を含み、

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発明。

【請求項 11】

ルテニウムビニルカルベン錯体を調製するための方法であって、

請求項 3 の方法に従って調製したルテニウムカルベン錯体の先駆物質をルテニウムヒドリドハリド錯体に転化させること、および

ルテニウムヒドリドハリド錯体をハロゲン化プロパルギルと反応させてルテニウムビニルカルベン錯体を形成すること、を含む前記方法。

【請求項 12】

転化させることは、ルテニウムカルベン錯体の先駆物質をトリアルキルホスフィン、水素およびトリアルキルアミンと反応させることを含む、請求項 11 に記載の発明。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

[00113]添付する請求項に記載された要素と特徴は様々な形で結合させることができ、それによってできる新たな請求項も同様に本発明の範囲内のものであることを理解すべきである。従って、以下に添付する従属請求項は単一の独立請求項または従属請求項に従属するけれども、それらの従属請求項はいずれかの先行する(独立形式または従属形式の)請求項とは別のものに従属するようにすることができると理解すべきであり、そのような新たな組み合わせも本明細書の一部を形成するものと理解すべきである。

以下に出願時の特許請求の範囲に記載の発明の内容を示す。

[請求項 1]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質を調製するための方法であって、

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム中間体を形成すること；および

ルテニウム中間体をL型配位子と反応させてルテニウムカルベン錯体の先駆物質を形成すること；

を含む前記方法。

[請求項 2]

L型配位子はオレフィン、ホスフィン、ホスフィット、アミン、CO、N₂、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の発明。

[請求項 3]

L型配位子はオレフィン、ホスフィン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の発明。

[請求項 4]

L型配位子は環状オレフィンを含む、請求項1に記載の発明。

[請求項 5]

環状オレフィンはジエン、トリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項4に記載の発明。

[請求項 6]

環状オレフィンはシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロノナジエン、シクロデカジエン、シクロウンデカジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、パラメンタジエン、フェランドレン、ノルボルナジエン、テルピネン、リモネン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項4に記載の発明。

[請求項 7]

環状オレフィンはシクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項4に記載の発明。

[請求項 8]

環状オレフィンはシクロオクタジエンを含む、請求項4に記載の発明。

[請求項 9]

L型配位子はPR¹R²R³の構造を有するリン含有配位子を含み、

ここでR¹、R²およびR³は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換C₁-C₁₀アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換C₁-C₁₀アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、R¹、R²およびR³のうちの2つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、R¹、R²およびR³のうちの2つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項1に記載の発明。

[請求項 10]

リン含有配位子はトリフェニルホスフィンを含む、請求項9に記載の発明。

[請求項 11]

ハロゲン化水素は塩化水素、臭化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項 12]

ハロゲン化水素は塩化水素を含む、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項 13]

ハロゲン化水素は臭化水素を含む、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項 14]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、そしてL型配位子は環状オレフィンを含む、請求項

1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項15]

環状オレフィンはシクロオクタジエンを含む、請求項14に記載の発明。

[請求項16]

ルテニウムの精錬塩には、 $(NH_4)_2RuCl_5$ 、 $(NH_4)_2RuCl_5 \cdot H_2O$ 、多水和 $(NH_4)_2RuCl_5$ 、 $(NH_4)_4[Ru_2OCl_10]$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される物質が含まれる、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項17]

ルテニウムの精錬塩は NH_4Cl をさらに含む、請求項16に記載の発明。

[請求項18]

この方法は、ルテニウム精錬塩をハロゲン化水素と反応させる前に、このルテニウム精錬塩から NH_4Cl の少なくとも一部を除去することをさらに含む、請求項17に記載の発明。

[請求項19]

NH_4Cl の少なくとも一部は昇華によって除去される、請求項18に記載の発明。

[請求項20]

昇華される NH_4Cl の少なくとも一部は、ルテニウム精錬塩をハロゲン化水素と反応させる前に、そのルテニウム精錬塩から除去される、請求項19に記載の発明。

[請求項21]

ルテニウム中間体は1つまたは複数のアンモニウムカチオンと1つまたは複数のハロゲン化物配位子を含む、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項22]

ルテニウム中間体は1つまたは複数のアンモニウムカチオンと1つまたは複数の塩化物配位子を含む、請求項1から10のいずれかに記載の発明。

[請求項23]

ルテニウム中間体は塩化物以外に1つまたは複数の追加のハロゲン化物配位子をさらに含む、請求項22に記載の発明。

[請求項24]

ルテニウム中間体は $(NH_4)_2RuCl_6$ の構造を有する化合物を含む、請求項1に記載の発明。

[請求項25]

$(NH_4)_2RuCl_6$ の少なくとも一部は結晶質である、請求項24に記載の発明。

[請求項26]

$(NH_4)_2RuCl_6$ の少なくとも一部は粉末である、請求項24に記載の発明。

[請求項27]

塩化水素は水溶液において塩化水素酸として供給される、請求項12に記載の発明。

[請求項28]

塩化水素酸の濃度は少なくとも約5M以上である、請求項27に記載の発明。

[請求項29]

塩化水素酸の濃度は少なくとも約6M以上である、請求項27に記載の発明。

[請求項30]

ハロゲン化水素と反応させることは水熱処理を含む、請求項6に記載の発明。

[請求項31]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、これは少なくとも約6Mの濃度を有する塩化水素酸として水溶液において供給され、そして反応させることは密閉系の中で行われる、請求項24に記載の発明。

[請求項32]

密閉系における反応温度は少なくとも約100℃である、請求項31に記載の発明。

[請求項33]

$(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ の少なくとも一部は結晶質である、請求項 3 2 に記載の発明。

[請求項 3 4]

ハロゲン化水素と反応させることには大気条件が含まれる、請求項 6 に記載の発明。

[請求項 3 5]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、これは濃縮した塩化水素酸として水溶液において供給され、そして反応させることは開放系の中で行われる、請求項 3 4 に記載の発明。

[請求項 3 6]

ルテニウム精錬塩は濃縮した塩化水素酸の中で環流される、請求項 3 5 に記載の発明。

[請求項 3 7]

ルテニウム中間体は $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ の構造を有する化合物を含み、そして $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ の少なくとも一部は粉末である、請求項 3 6 に記載の発明。

[請求項 3 8]

ルテニウム中間体は $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ の構造を有する化合物を含み、そしてシクロオクタジエンはシス、シス-1, 5-シクロオクタジエンを含む、請求項 1 5 に記載の発明。

[請求項 3 9]

ルテニウム中間体は $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ の構造を有する化合物を含み、そしてルテニウム中間体をシクロオクタジエンと反応させることはルテニウム中間体とシス、シス-1, 5-シクロオクタジエンをエタノール中で環流させることを含む、請求項 1 5 に記載の発明。

[請求項 4 0]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]^x$ の構造を有する物質を含み、ここで x は 1 以上の整数値である、請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の発明。

[請求項 4 1]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $\text{RuCl}_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ の構造を有する物質を含み、

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の発明。

[請求項 4 2]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質を調製するための方法であって、

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム中間体を形成すること、および

ルテニウム中間体をシクロオクタジエンおよび / または $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ の構造を有するリン含有物質と反応させてルテニウムカルベン錯体の先駆物質を形成すること、を含み、

ルテニウムの精錬塩には、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、多水和 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{11}]$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される物質が含まれ、

ルテニウム中間体には $(\text{NH}_4)_2\text{RuX}^1_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuX}^1_y\text{X}^2_6 - y$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物が含まれ、

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質には $[\text{RuX}^3\text{X}^4(\text{COD})]^x$ の構造を有する化合物および / または $\text{RuX}^5\text{X}^6(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ の構造を有する化合物が含まれ、

ここで x は 1 以上の整数値であり、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は F 、 Cl 、 Br および I からなる群からそれぞれ独立して選択されるハロゲン原子であり、ただし X^1 と X^2 は異なるものであり、

y は 1 から 5 までの整数値であり、

R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、前記方法。

[請求項 4 3]

ルテニウムビニルカルベン錯体を調製するための方法であって、

請求項 4 の方法に従って調製したルテニウムカルベン錯体の先駆物質をルテニウムヒドリドハリド錯体に転化させること、および

ルテニウムヒドリドハリド錯体をハロゲン化プロパルギルと反応させてルテニウムビニルカルベン錯体を形成すること、を含む前記方法。

[請求項 4 4]

転化させることは、ルテニウムカルベン錯体の先駆物質をトリアルキルホスフィン、水素およびトリアルキルアミンと反応させることを含む、請求項 4 3 に記載の発明。

[請求項 4 5]

ルテニウムヒドリドハリド錯体は $[Ru(H)(H_2)X(PR^1R^2R^3)_2]$ の構造を有する化合物を含み、

ここで X はハロゲン化物であり、

R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項 4 3 に記載の発明。

[請求項 4 6]

ルテニウムヒドリドハリド錯体は $[Ru(H)(H_2)Cl(PCA_3)_2]$ の構造を有する化合物を含み、ハロゲン化プロパルギルは 3-クロロ-3-メチル-1-ブチレンを含む、請求項 4 3 に記載の発明。

[請求項 4 7]

ルテニウムビニルカルベン錯体は $(PCA_3)_2Cl_2Ru = CH - CH = C(CH_3)_2$ の構造を有する化合物を含む、請求項 4 6 に記載の発明。

[請求項 4 8]

ルテニウムビニルカルベン錯体のホスフィン配位子を N 複素環式カルベン配位子で置換することをさらに含む、請求項 4 4 に記載の発明。

[請求項 4 9]

ルテニウムビニルカルベン錯体のホスフィン配位子をイミダゾリジン配位子で置換し、それによりイミダゾリジン含有ルテニウムビニルカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 4 4 に記載の発明。

[請求項 5 0]

イミダゾリジン含有ルテニウムビニルカルベン錯体は第 2 世代のグラブス型オレフィンメタセシス触媒を構成する、請求項 4 9 に記載の発明。

[請求項 5 1]

イミダゾリジン配位子は 1,3-ジメチル-4,5-ジヒドロイミダゾールを含む、請求項 4 9 に記載の発明。

[請求項 5 2]

ルテニウムカルベン錯体を調製するための方法であって、

請求項 9 の方法に従って調製したルテニウムカルベン錯体の先駆物質を $(PR^1R^2R^3)_2$

$R^3)_2 X^1 X^2 Ru = CH - R^4$ の構造を有するルテニウムカルベン錯体に転化させることを含み、

ここで X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群からそれぞれ独立して選択されるハロゲン原子であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、前記方法。

[請求項 5 3]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $RuCl_2(PR^1R^2R^3)_3$ の構造を有する、請求項 5 2 に記載の発明。

[請求項 5 4]

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のそれぞれはフェニルを含む、請求項 5 2 に記載の発明。

[請求項 5 5]

転化させることは、ルテニウムカルベン錯体の先駆物質をフェニルジアゾメタンと反応させることを含む、請求項 5 2 に記載の発明。

[請求項 5 6]

ルテニウムカルベン錯体のリン含有配位子を N 複素環式カルベン配位子で置換し、それにより N 複素環式カルベン含有ルテニウムカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 5 2 から 5 5 のいずれかに記載の発明。

[請求項 5 7]

ルテニウムカルベン錯体のリン含有配位子をイミダゾリジン配位子で置換し、それによりイミダゾリジン含有ルテニウムカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 5 2 から 5 5 のいずれかに記載の発明。

[請求項 5 8]

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム錯体を形成することを含む、ルテニウム錯体を調製するための方法。

[請求項 5 9]

ルテニウム錯体は $[RuX^1_y X^2_{6-y}]^2$ アニオンを含み、ここで X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群からそれぞれ独立して選択されるハロゲン原子であり、y は 1 から 6 までの整数値である、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 0]

ルテニウム錯体は 1 つまたは複数のアンモニウムカチオンと 1 つまたは複数のハロゲン化物配位子を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 1]

ルテニウム錯体は 1 つまたは複数のアンモニウムカチオンと 1 つまたは複数の塩化物配位子を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 2]

ルテニウム錯体は $(NH_4)_2 RuX^1_6$ 、 $(NH_4)_2 RuX^1_y X^2_{6-y}$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含み、ここで X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群からそれぞれ独立して選択されるハロゲン原子であり、y は 1 から 5 までの整数値である、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 3]

ルテニウム錯体は $(NH_4)_2 RuCl_6$ 、 $(NH_4)_2 RuBr_6$ 、 $(NH_4)_2 RuCl_{1-z} Br_{6-z}$ (z は 1 から 5 までの整数値である)、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 4]

ハロゲン化水素は塩化水素、臭化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 5]

ハロゲン化水素は塩化水素を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 6]

ハロゲン化水素は臭化水素を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 7]

ルテニウムの精錬塩には、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、多水和 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{11.0}]$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される物質が含まれる、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 6 8]

塩化水素は水溶液において塩化水素酸として供給される、請求項 6 7 に記載の発明。

[請求項 6 9]

ハロゲン化水素と反応させることは水熱処理を含む、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 7 0]

ハロゲン化水素と反応させることには大気条件が含まれる、請求項 5 8 に記載の発明。

[請求項 7 1]

MX_2L_q 錯体を調製する方法であって、

$[\text{RuX}^{1-y}\text{X}^{2-y}]^{2-}$ アニオンを含むルテニウム(IV)ヘキサハロ錯体を L 型配位子と反応させることを含み、

ここで M にはルテニウムが含まれ、

X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群から独立して選択されるハロゲン原子であり、そして

y は 1 から 6 までの整数値である、前記方法。

[請求項 7 2]

L 型配位子はオレフィン、ホスフィン、ホスフィット、アミン、CO、N₂、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 1 に記載の発明。

[請求項 7 3]

L 型配位子はオレフィン、ホスフィン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 1 に記載の発明。

[請求項 7 4]

L 型配位子は環状オレフィンを含む、請求項 7 1 に記載の発明。

[請求項 7 5]

環状オレフィンはジエン、トリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 4 に記載の発明。

[請求項 7 6]

環状オレフィンはシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロノナジエン、シクロデカジエン、シクロウンデカジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、パラメンタジエン、フェランドレン、ノルボルナジエン、テルピネン、リモネン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 4 に記載の発明。

[請求項 7 7]

環状オレフィンはシクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 4 に記載の発明。

[請求項 7 8]

環状オレフィンは 1,5-シクロオクタジエンを含む、請求項 7 4 に記載の発明。

[請求項 7 9]

L 型配位子は $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ の構造を有するリン含有配位子を含み、

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 C_1-C_{10} アルキル、置換または非置換ア

リールオキシ、置換または非置換 C₁ - C₁₀ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、R¹、R² および R³ のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、それにより、R¹、R² および R³ のうちの 2 つ以上を共に取り出したとき、リンに対して二座配位子が形成される、請求項 7 1 に記載の発明。

[請求項 8 0]

リン含有配位子はトリフェニルホスフィンを含む、請求項 7 9 に記載の発明。

[請求項 8 1]

ハロゲン化水素は塩化水素、臭化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 1 から 8 0 のいずれかに記載の発明。

[請求項 8 2]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質を調製するための方法であって、

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム中間体を形成すること；および

ルテニウム中間体を L 型配位子および還元剤と反応させてルテニウムカルベン錯体の先駆物質を形成すること；

を含む前記方法。

[請求項 8 3]

L 型配位子はオレフィン、ホスフィン、ホスフィット、アミン、CO、N₂、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 8 4]

L 型配位子はオレフィン、ホスフィン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 8 5]

L 型配位子は環状オレフィンを含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 8 6]

環状オレフィンはジエン、トリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 5 に記載の発明。

[請求項 8 7]

環状オレフィンはシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロノナジエン、シクロデカジエン、シクロウンデカジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、パラメンタジエン、フェランドレン、ノルボルナジエン、テルピネン、リモネン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 5 に記載の発明。

[請求項 8 8]

環状オレフィンはシクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 5 に記載の発明。

[請求項 8 9]

環状オレフィンはシクロオクタジエンを含む、請求項 8 5 に記載の発明。

[請求項 9 0]

L 型配位子は PR¹ R² R³ の構造を有するリン含有配位子を含み、

ここで R¹、R² および R³ は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 C₁ - C₁₀ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 C₁ - C₁₀ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、R¹、R² および R³ のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして / または、場合により、R¹、R² および R³ のうちの 2 つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 1]

リン含有配位子はトリフェニルホスフィンを含む、請求項 9 0 に記載の発明。

[請求項 9 2]

ハロゲン化水素は塩化水素、臭化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 3]

ハロゲン化水素は塩化水素を含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 4]

ハロゲン化水素は臭化水素を含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 5]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、そして L 型配位子は環状オレフィンを含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 6]

環状オレフィンはシクロオクタジエンを含む、請求項 9 5 に記載の発明。

[請求項 9 7]

ルテニウムの精錬塩には、 $(NH_4)_2 RuCl_5$ 、 $(NH_4)_2 RuCl_5 \cdot H_2O$ 、多水和 $(NH_4)_2 RuCl_5$ 、 $(NH_4)_4 [Ru_2OCl_{11}O]$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される物質が含まれる、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 9 8]

ルテニウムの精錬塩は NH_4Cl をさらに含む、請求項 9 7 に記載の発明。

[請求項 9 9]

この方法は、ルテニウム精錬塩をハロゲン化水素と反応させる前に、このルテニウム精錬塩から NH_4Cl の少なくとも一部を除去することをさらに含む、請求項 9 8 に記載の発明。

[請求項 10 0]

NH_4Cl の少なくとも一部は昇華によって除去される、請求項 9 9 に記載の発明。

[請求項 10 1]

昇華される NH_4Cl の少なくとも一部は、ルテニウム精錬塩をハロゲン化水素と反応させる前に、そのルテニウム精錬塩から除去される、請求項 10 0 に記載の発明。

[請求項 10 2]

NH_4Cl の少なくとも一部は水で洗浄することによって除去される、請求項 9 9 に記載の発明。

[請求項 10 3]

NH_4Cl の少なくとも一部はアルコールで洗浄することによって除去される、請求項 9 9 に記載の発明。

[請求項 10 4]

アルコールはエタノールを含む、請求項 10 3 に記載の発明。

[請求項 10 5]

NH_4Cl の少なくとも一部はアルコールを用いてソックスレー抽出によって除去される、請求項 9 9 に記載の発明。

[請求項 10 6]

ルテニウム中間体は 1 つまたは複数のアンモニウムカチオンと 1 つまたは複数のハロゲン化物配位子を含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 10 7]

ルテニウム中間体は 1 つまたは複数のアンモニウムカチオンと 1 つまたは複数の塩化物配位子を含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 10 8]

ルテニウム中間体は塩化物以外に 1 つまたは複数の追加のハロゲン化物配位子をさらに含む、請求項 10 7 に記載の発明。

[請求項 10 9]

ルテニウム中間体は $(NH_4)_2 RuCl_6$ の構造を有する化合物を含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 110]

(NH₄)₂RuC₁₆ の少なくとも一部は結晶質である、請求項 109 に記載の発明。

[請求項 111]

(NH₄)₂RuC₁₆ の少なくとも一部は粉末である、請求項 109 に記載の発明。

[請求項 112]

塩化水素は水溶液において塩化水素酸として供給される、請求項 93 に記載の発明。

[請求項 113]

塩化水素酸の濃度は少なくとも約 5M 以上である、請求項 112 に記載の発明。

[請求項 114]

塩化水素酸の濃度は少なくとも約 6M 以上である、請求項 112 に記載の発明。

[請求項 115]

ハロゲン化水素と反応させることは水熱処理を含む、請求項 87 に記載の発明。

[請求項 116]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、これは少なくとも約 6M の濃度を有する塩化水素酸として水溶液において供給され、そして反応させることは密閉系の中で行われる、請求項 109 に記載の発明。

[請求項 117]

密閉系における反応温度は少なくとも約 100 である、請求項 116 に記載の発明。

[請求項 118]

(NH₄)₂RuC₁₆ の少なくとも一部は結晶質である、請求項 117 に記載の発明。

。

[請求項 119]

ハロゲン化水素と反応させることには大気条件が含まれる、請求項 87 に記載の発明。

[請求項 120]

ハロゲン化水素は塩化水素を含み、これは濃縮した塩化水素酸として水溶液において供給され、そして反応させることは開放系の中で行われる、請求項 119 に記載の発明。

[請求項 121]

ルテニウム精錬塩は濃縮した塩化水素酸の中で環流される、請求項 120 に記載の発明。

。

[請求項 122]

ルテニウム中間体は (NH₄)₂RuC₁₆ の構造を有する化合物を含み、そして (NH₄)₂RuC₁₆ の少なくとも一部は粉末である、請求項 121 に記載の発明。

[請求項 123]

ルテニウム中間体は (NH₄)₂RuC₁₆ の構造を有する化合物を含み、そしてシクロオクタジエンはシス、シス-1,5-シクロオクタジエンを含む、請求項 96 に記載の発明。

。

[請求項 124]

ルテニウム中間体は (NH₄)₂RuC₁₆ の構造を有する化合物を含み、そしてルテニウム中間体をシクロオクタジエンと反応させることはルテニウム中間体とシス、シス-1,5-シクロオクタジエンをエタノール中で環流させることを含む、請求項 96 に記載の発明。

[請求項 125]

還元剤は無機質のものである、請求項 82 に記載の発明。

[請求項 126]

還元剤には金属が含まれる、請求項 82 に記載の発明。

[請求項 127]

金属は 7 族元素、8 族元素、9 族元素、10 族元素、11 族元素およびこれらの組み合せからなる群から選択される、請求項 126 に記載の発明。

[請求項 128]

還元剤には FeCl_2 および / またはその水和した形態のものが含まれる、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 2 9]

還元剤には CoCl_2 および / またはその水和した形態のものが含まれる、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 0]

還元剤は有機質のものである、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 1]

還元剤は少なくとも約 1 モル当量の添加量で存在する、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 2]

ルテニウム中間体を L 型配位子および還元剤と反応させることはアルコール溶媒中で行われる、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 3]

アルコール溶媒はエタノールを含む、請求項 1 3 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 4]

ルテニウム中間体を L 型配位子および還元剤と反応させることには、少なくとも約 5 時間の反応時間が含まれる、請求項 1 3 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 5]

反応時間は少なくとも約 10 時間である、請求項 1 3 4 に記載の発明。

[請求項 1 3 6]

反応時間は少なくとも約 15 時間である、請求項 1 3 4 に記載の発明。

[請求項 1 3 7]

反応時間は少なくとも約 20 時間である、請求項 1 3 4 に記載の発明。

[請求項 1 3 8]

還元剤は FeCl_2 を含み、そして L 型配位子は環状オレフィンを含む、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 3 9]

環状オレフィンにはシクロオクタジエンが含まれる、請求項 1 3 8 に記載の発明。

[請求項 1 4 0]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]^x$ の構造を有する物質を含み、ここで x は 1 以上の整数値である、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 4 1]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $\text{RuCl}_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ の構造を有する物質を含み、

ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして / または、場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、請求項 8 2 に記載の発明。

[請求項 1 4 2]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質を調製するための方法であって、

ルテニウムの精錬塩をハロゲン化水素と反応させてルテニウム中間体を形成すること、および

ルテニウム中間体を (a) シクロオクタジエンおよび / または $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ の構造を有するリン含有物質および (b) 還元剤と反応させ、それによりルテニウムカルベン錯体の先駆物質を形成すること、を含み、

ルテニウムの精錬塩には、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、多水和 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{11}]$ 、およびこれらの組み

合わせからなる群から選択される物質が含まれ、

ルテニウム中間体には $(\text{NH}_4)_2\text{RuX}^{1-6}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuX}^{1-y}\text{X}^{2-6-y}$ 、 およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物が含まれ、

還元剤には 7 族元素、 8 族元素、 9 族元素、 10 族元素、 11 族元素およびこれらの組み合わせからなる群から選択される金属が含まれ、

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質には $[\text{RuX}^3\text{X}^4(\text{COD})]_x$ の構造を有する化合物および / または $\text{RuX}^5\text{X}^6(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ の構造を有する化合物が含まれ、

ここで x は 1 以上の整数値であり、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 は F 、 Cl 、 Br および I からなる群からそれ各自立して選択されるハロゲン原子であり、ただし X^1 と X^2 は異なるものであり、

y は 1 から 5 までの整数値であり、

R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 C_1-C_{10} アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 C_1-C_{10} アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれ各自立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして / または、場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、前記方法。

[請求項 143]

還元剤は FeCl_2 、 CoCl_2 、これらの水和した形態のもの、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 142 に記載の発明。

[請求項 144]

ルテニウムビニルカルベン錯体を調製するための方法であって、

請求項 4 の方法に従って調製したルテニウムカルベン錯体の先駆物質をルテニウムヒドリドハリド錯体に転化させること、および

ルテニウムヒドリドハリド錯体をハロゲン化プロパルギルと反応させてルテニウムビニルカルベン錯体を形成すること、を含む前記方法。

[請求項 145]

転化させることは、ルテニウムカルベン錯体の先駆物質をトリアルキルホスフィン、水素およびトリアルキルアミンと反応させることを含む、請求項 144 に記載の発明。

[請求項 146]

ルテニウムヒドリドハリド錯体は $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)\text{X}(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]$ の構造を有する化合物を含み、

ここで X はハロゲン化物であり、

R^1 、 R^2 および R^3 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 C_1-C_{10} アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 C_1-C_{10} アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれ各自立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして / または、場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、請求項 144 に記載の発明。

[請求項 147]

ルテニウムヒドリドハリド錯体は $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ の構造を有する化合物を含み、ハロゲン化プロパルギルは 3-クロロ-3-メチル-1-ブチレンを含む、請求項 144 に記載の発明。

[請求項 148]

ルテニウムビニルカルベン錯体は $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ の構造を有する化合物を含む、請求項 147 に記載の発明。

[請求項 149]

ルテニウムビニルカルベン錯体のホスフィン配位子を N 複素環式カルベン配位子で置換

することをさらに含む、請求項 145 に記載の発明。

[請求項 150]

ルテニウムビニルカルベン錯体のホスフィン配位子をイミダゾリジン配位子で置換し、それによりイミダゾリジン含有ルテニウムビニルカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 145 に記載の発明。

[請求項 151]

イミダゾリジン含有ルテニウムビニルカルベン錯体は第 2 世代のグラブス型オレフィンメタセシス触媒を構成する、請求項 150 に記載の発明。

[請求項 152]

イミダゾリジン配位子は 1,3-ジメチル-4,5-ジヒドロイミダゾールを含む、請求項 150 に記載の発明。

[請求項 153]

ルテニウムカルベン錯体を調製するための方法であって、

請求項 9 の方法に従って調製したルテニウムカルベン錯体の先駆物質を $(PR^1R^2R^3)_2X^1X^2Ru = CH - R^4$ の構造を有するルテニウムカルベン錯体に転化させることを含み、

ここで X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群からそれぞれ独立して選択されるハロゲン原子であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれぞれ独立して選択され、そして

場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして / または、場合により、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの 2 つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、前記方法。

[請求項 154]

ルテニウムカルベン錯体の先駆物質は $RuCl_2(PR^1R^2R^3)_3$ の構造を有する、請求項 153 に記載の発明。

[請求項 155]

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のそれぞれはフェニルを含む、請求項 153 に記載の発明。

[請求項 156]

転化させることは、ルテニウムカルベン錯体の先駆物質をフェニルジアゾメタンと反応させることを含む、請求項 153 に記載の発明。

[請求項 157]

ルテニウムカルベン錯体のリン含有配位子を N 複素環式カルベン配位子で置換し、それにより N 複素環式カルベン含有ルテニウムカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 153 に記載の発明。

[請求項 158]

ルテニウムカルベン錯体のリン含有配位子をイミダゾリジン配位子で置換し、それによりイミダゾリジン含有ルテニウムカルベン錯体を形成することをさらに含む、請求項 153 に記載の発明。

[請求項 159]

MX_2L^q 錯体を調製する方法であって、

$[RuX_1^yX_2^6]^{2-y}$ アニオンを含むルテニウム (IV) ヘキサハロ錯体を L 型配位子および還元剤と反応させることを含み、

ここで M にはルテニウムが含まれ、

X^1 および X^2 は F、Cl、Br および I からなる群から独立して選択されるハロゲン原子であり、そして

y は 1 から 6 までの整数値である、前記方法。

[請求項 160]

L型配位子はオレフィン、ホスフィン、ホスフィット、アミン、CO、N₂、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項159に記載の発明。

[請求項 161]

L型配位子はオレフィン、ホスフィン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項159に記載の発明。

[請求項 162]

L型配位子は環状オレフィンを含む、請求項159に記載の発明。

[請求項 163]

環状オレフィンはジエン、トリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項162に記載の発明。

[請求項 164]

環状オレフィンはシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロノナジエン、シクロデカジエン、シクロウンデカジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、パラメンタジエン、フェランドレン、ノルボルナジエン、テルピネン、リモネン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項162に記載の発明。

[請求項 165]

環状オレフィンはシクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項162に記載の発明。

[請求項 166]

環状オレフィンは1,5-シクロオクタジエンを含む、請求項162に記載の発明。

[請求項 167]

L型配位子はPR¹R²R³の構造を有するリン含有配位子を含み、ここでR¹、R²およびR³は同じであるか、または異なっていて、そしてこれらは置換または非置換アリール、置換または非置換C₁-C₁₀アルキル、置換または非置換アリールオキシ、置換または非置換C₁-C₁₀アルコキシ、およびこれらの組み合わせからなる群からそれ各自立して選択され、そして

場合により、R¹、R²およびR³のうちの2つ以上の間に共有結合が存在していてもよく、そして/または、場合により、R¹、R²およびR³のうちの2つを共に取り出したとき、それらはリンと環を形成していてもよい、請求項159に記載の発明。

[請求項 168]

リン含有配位子はトリフェニルホスフィンを含む、請求項167に記載の発明。

[請求項 169]

還元剤は無機質のものである、請求項159に記載の発明。

[請求項 170]

還元剤には金属が含まれる、請求項159に記載の発明。

[請求項 171]

金属は7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項170に記載の発明。

[請求項 172]

還元剤にはFeCl₂および/またはその水和した形態のものが含まれる、請求項159に記載の発明。

[請求項 173]

還元剤にはCoCl₂および/またはその水和した形態のものが含まれる、請求項159に記載の発明。

[請求項 174]

還元剤は有機質のものである、請求項159に記載の発明。

[請求項 175]

還元剤は少なくとも約1モル当量の添加量で存在する、請求項159に記載の発明。

[請求項 176]

ルテニウム中間体をL型配位子および還元剤と反応させることはアルコール溶媒中で行われる、請求項159に記載の発明。

[請求項 177]

アルコール溶媒はエタノールを含む、請求項176に記載の発明。

[請求項 178]

ルテニウム中間体をL型配位子および還元剤と反応させることには、少なくとも約5時間の反応時間が含まれる、請求項176に記載の発明。

[請求項 179]

反応時間は少なくとも約10時間である、請求項178に記載の発明。

[請求項 180]

反応時間は少なくとも約15時間である、請求項178に記載の発明。

[請求項 181]

反応時間は少なくとも約20時間である、請求項178に記載の発明。

[請求項 182]

還元剤はFeCl₂を含み、そしてL型配位子は環状オレフィンを含む、請求項159に記載の発明。

[請求項 183]

環状オレフィンにはシクロオクタジエンが含まれる、請求項182に記載の発明。

[請求項 184]

ルテニウム(IV)ヘキサハロ錯体はアンモニウムカチオンをさらに含み、このときyは6である、請求項159に記載の発明。

[請求項 185]

ルテニウム(IV)ヘキサハロ錯体は(NH₄)₂RuCl₆を含む、請求項159に記載の発明。