

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4649458号
(P4649458)

(45) 発行日 平成23年3月9日 (2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日 (2010.12.17)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 F 15/00 (2006.01)
 C O 7 F 9/50 (2006.01)
 C O 7 F 15/00 A
 C O 7 F 15/00 D
 C O 7 F 9/50

請求項の数 23 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2007-260396 (P2007-260396)	(73) 特許権者	301059570
(22) 出願日	平成19年10月3日 (2007.10.3)		カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
(62) 分割の表示	特願平10-521924の分割		アメリカ合衆国 9 1 1 2 5 カリフォルニア州、パサデナ、メイル コード 2 0 1-8 5、イースト カリフォルニア ブールバード 1 2 0 0
原出願日	平成9年11月10日 (1997.11.10)		
(65) 公開番号	特開2008-69164 (P2008-69164A)	(74) 代理人	100091096
(43) 公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		弁理士 平木 祐輔
審査請求日	平成19年10月3日 (2007.10.3)	(74) 代理人	100096183
(31) 優先権主張番号	60/031,088		弁理士 石井 貞次
(32) 優先日	平成8年11月15日 (1996.11.15)	(74) 代理人	100101904
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 島村 直己
(31) 優先権主張番号	08/966,011		
(32) 優先日	平成9年11月7日 (1997.11.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

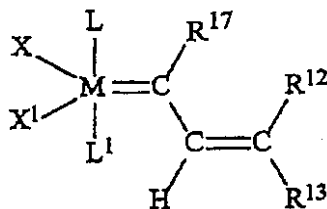
(54) 【発明の名称】 ルテニウムまたはオスミウムメタセシス触媒の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式

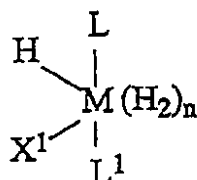
【化 1】



10

の化合物の合成法であって、次式

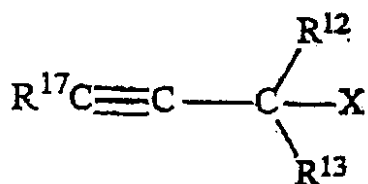
【化 2】



20

の化合物を次式

【化 3】



の化合物と接触させる工程を含んでなる方法。

{式中、

nは1または2であり；

Mはオスミウムまたはルテニウムであり；

R¹²およびR¹³はそれぞれ独立して、水素、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキル、置換または非置換のC₂-C₁₈アルケニル、置換または非置換のC₂-C₁₈アルキニル、置換または非置換のアリール、置換または非置換のC₁-C₁₈カルボキシレート、置換または非置換のC₁-C₁₈アルコキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルケニルオキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルキニルオキシ、置換または非置換のアリールオキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルコキシカルボニル、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルチオ、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルスルホニル、および置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルスルフィニルからなる群より選択され；

R¹⁷は水素、アリール、およびC₁-C₁₈アルキルからなる群より選択され；

XおよびX¹は独立して、陰イオンリガンドから選択され；そして、

LおよびL¹は独立して、中性電子供与体から選択される}

【請求項 2】

Mがルテニウムである請求項1記載の方法。

【請求項 3】

R¹²およびR¹³がそれぞれ独立して、水素、非置換C₁-C₁₈アルキル、置換C₁-C₁₈アルキル、非置換C₂-C₁₈アルケニル、置換C₂-C₁₈アルケニル、非置換アリール、および置換アリールからなる群より選択される請求項1記載の方法。

【請求項 4】

R¹²またはR¹³が、非置換C₁-C₅アルキル、置換C₁-C₅アルキル、非置換C₁-C₅アルコキシ、置換C₁-C₅アルコキシ、非置換アリール、または置換アリールにより置換された、C₁-C₁₈アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈アルキニル、アリール、C₁-C₁₈カルボキシレート、C₁-C₁₈アルコキシ、C₂-C₁₈アルケニルオキシ、C₂-C₁₈アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₁₈アルコキシカルボニル、C₁-C₁₈アルキルチオ、C₁-C₁₈アルキルスルホニル、およびC₁-C₁₈アルキルスルフィニルからなる群より選択される請求項1記載の方法。

【請求項 5】

R¹²またはR¹³がヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群より選択される官能基を含む請求項1記載の方法。

【請求項 6】

R¹²およびR¹³が双方ともフェニルである請求項3記載の方法。

【請求項 7】

R¹²およびR¹³が双方ともメチルである請求項3記載の方法。

【請求項 8】

XおよびX¹リガンドが独立して、水素、ハロゲン、置換または非置換のC₁-C₂₀アルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換のC₁-C₂₀アルコキシド、置換または非置換のアリールオキシド、置換または非置換のC₃-C₂₀アルキルジケトネート、置換または非置換のアリールジケトネート、置換または非置換のC₁-C₂₀カルボキシレート、置換また

10

20

30

40

50

は非置換のアリールもしくは C_1 - C_{20} アルキルスルホネート、置換または非置換の C_1 - C_{20} アルキルチオ、置換または非置換の C_1 - C_{20} アルキルスルホニル、および置換または非置換の C_1 - C_{20} アルキルスルフィニルからなる群より選択される請求項1記載の方法。

【請求項9】

Xおよび X^1 リガンドが独立して、ハロゲン、 C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、またはフェニルにより置換された、 C_1 - C_{20} アルキル、アリール、 C_1 - C_{20} アルコキシド、アリールオキシド、 C_3 - C_{20} アルキルジケトネート、アリールジケトネート、 C_1 - C_{20} カルボキシレート、アリールもしくは C_1 - C_{20} アルキルスルホネート、 C_1 - C_{20} アルキルチオ、 C_1 - C_{20} アルキルスルホニル、および C_1 - C_{20} アルキルスルフィニルからなる群より選択される請求項8記載の方法。

10

【請求項10】

Xおよび X^1 が独立して、塩素、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートからなる群より選択される請求項8記載の方法。

【請求項11】

Xおよび X^1 が双方とも塩素である請求項10記載の方法。

【請求項12】

Lおよび L^1 がそれぞれ、式 $PR^3R^4R^5$ {式中、
 R^3 は第二アルキルまたはシクロアルキル基であり、そして
 R^4 および R^5 は独立して、アリール、 C_1 - C_{10} 第一アルキル、第二アルキルおよびシクロアルキル基からなる群より選択される} で示されるホスフィンである請求項1記載の方法。

20

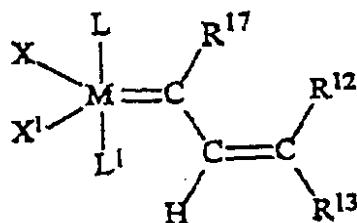
【請求項13】

Lおよび L^1 が独立して、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、および $-P(\text{イソプロピル})_3$ からなる群より選択される請求項12記載の方法。

【請求項14】

次式

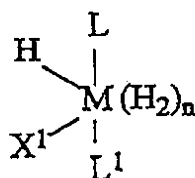
【化4】



30

の化合物の合成法であって、次式

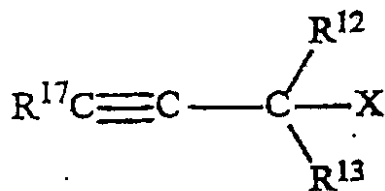
【化5】



40

の化合物を次式

【化 6】



の化合物と接触させる工程を含んでなる方法。

{式中、

nは1または2であり；

Mはルテニウムであり；

R¹²およびR¹³はそれぞれ独立して、水素、非置換C₁-C₁₈アルキル、置換C₁-C₁₈アルキル、非置換C₂-C₁₈アルケニル、置換C₂-C₁₈アルケニル、非置換アリール、および置換アリールからなる群より選択され；

R¹⁷は水素、アリール、およびC₁-C₁₈アルキルからなる群より選択され；

XおよびX¹は独立して、ハロゲン、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートからなる群より選択され；そして、

LおよびL¹は独立して、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、および-P(イソプロピル)₃からなる群より選択される}

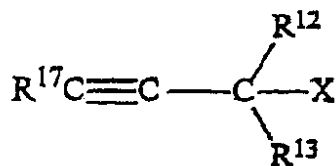
【請求項 1 5】

XおよびX¹が双方とも塩素であり、そしてLおよびL¹が双方とも-P(シクロヘキシル)₃である請求項14記載の方法。

【請求項 1 6】

次式

【化 7】

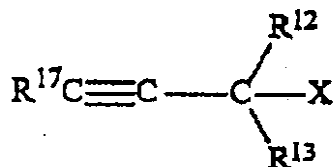


の化合物がハロゲン化プロパルギルである請求項14記載の方法。

【請求項 1 7】

次式

【化 8】



の化合物がハロゲン化第三プロパルギルである請求項14記載の方法。

【請求項 1 8】

ハロゲン化第三プロパルギルが塩化第三プロパルギルである請求項17記載の方法。

【請求項 1 9】

接触工程が溶媒中で起こる請求項14記載の方法。

【請求項 2 0】

溶媒が塩化メチレン、ベンゼンおよびトルエンからなる群より選択される請求項19記載

10

20

30

40

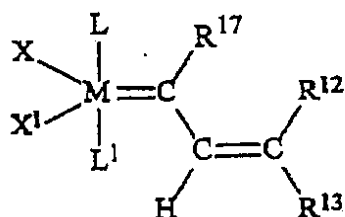
50

の方法。

【請求項 2 1】

次式

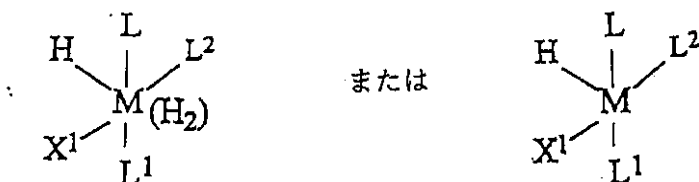
【化 9】



10

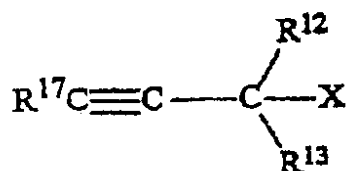
の化合物の合成法であって、次式

【化 1 0】



の化合物を次式

【化 1 1】



で示される化合物と接触させる工程を含んでなる方法。

{式中、

Mはオスミウムまたはルテニウムであり；

R¹²およびR¹³はそれぞれ独立して、水素、置換または非置換のC₂-C₁₈アルケニル、置換または非置換のC₂-C₁₈アルキニル、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換のC₁-C₁₈カルボキシレート、置換または非置換のC₁-C₁₈アルコキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルケニルオキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルキニルオキシ、置換または非置換のアリールオキシ、置換または非置換のC₂-C₁₈アルコキシカルボニル、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルチオ、置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルスルホニル、および置換または非置換のC₁-C₁₈アルキルスルフィニルからなる群より選択され；

R¹⁷は水素、アリール、およびC₁-C₁₈アルキルからなる群より選択され；

XおよびX¹は独立して、陰イオンリガンドから選択され；そして

L、L¹およびL²は独立して、トリアリールホスフィンから選択される}

【請求項 2 2】

Mがルテニウムであり；

R¹²およびR¹³がそれぞれ独立して、水素、非置換C₁-C₁₈アルキル、置換C₁-C₁₈アルキル、非置換C₂-C₁₈アルケニル、置換C₂-C₁₈アルケニル、非置換アリール、および置換アリールからなる群より選択され；

R¹⁷が水素であり；

XおよびX¹が双方とも塩素であり；そして

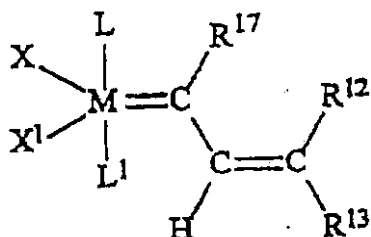
L、L¹およびL²がトリフェニルホスフィンである請求項21記載の方法。

50

【請求項 23】

次式

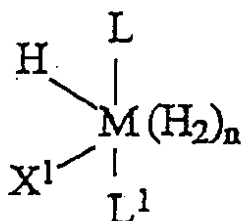
【化 12】



10

の化合物の合成法であって、次式

【化 13】



20

の化合物を式 $R^{17}C \equiv CCR^{12}R^{13}R'$ の化合物と接触させ、次いで、式 HX の化合物を加える工程を含んでなる方法。

{式中、

n は 1 または 2 であり；

M はオスミウムまたはルテニウムであり；

R' はヒドロキシルであり；

R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して、水素、置換または非置換の C_1 - C_{18} アルキル、置換または非置換の C_2 - C_{18} アルケニル、置換または非置換の C_2 - C_{18} アルキニル、置換または非置換のアリール、置換または非置換の C_1 - C_{18} カルボキシレート、置換または非置換の C_1 - C_{18} アルコキシ、置換または非置換の C_2 - C_{18} アルケニルオキシ、置換または非置換の C_2 - C_{18} アルキニルオキシ、置換または非置換のアリールオキシ、置換または非置換の C_2 - C_{18} アルコキシカルボニル、置換または非置換の C_1 - C_{18} アルキルチオ、置換または非置換の C_1 - C_{18} アルキルスルホニル、および置換または非置換の C_1 - C_{18} アルキルスルフィニルからなる群より選択され；

30

R^{17} は水素、アリール、および C_1 - C_{18} アルキルからなる群より選択され；

X および X^1 は独立して、陰イオンリガンドから選択され；そして

L および L^1 は独立して、中性電子供与体から選択される}

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高活性ルテニウムまたはオスミウムカルベンメタセシス触媒の合成に関する。

40

【背景技術】

【0002】

合成有機または高分子化学者にとって、炭素-炭素結合を形成する簡便な方法は極めて重要かつ価値ある手段である。特に有用であるとわかっている C-C 結合形成法の 1 つに、遷移金属が触媒するオレフィンメタセシスがある。過去 20 年の鋭意研究の努力により、最近ついに、種々の官能基の存在下でメタセシス活性が高く、かつ安定な十分に明示されたルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体触媒が発見された。

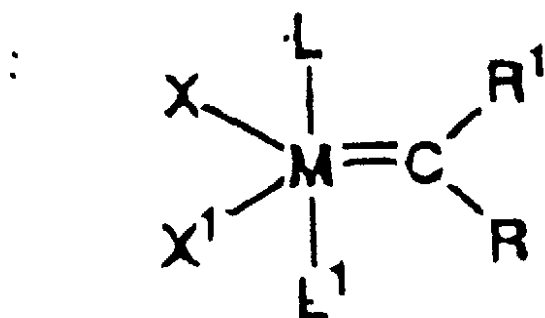
【0003】

これらのルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体は、米国特許第 5,312,940 号明細書

50

および同第5,342,909号明細書、ならびに米国特許出願第08/708,057号、同第08/282,827号および同第08/693,789号の各明細書に記載されており、これらはすべて参照により本明細書に組み入れる。これらの特許および出願に開示されたルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体はすべて、形式上+2の酸化状態にあり、電子数が16であり、かつ5配位結合している金属中心を持っている。これらの触媒は一般式

【化1】



10

(式中、Mはオスミウムまたはルテニウムであり；XおよびX¹は陰イオンリガンドであり；かつ、LおよびL¹は中性電子供与体であり、さらにRおよびR'は以下により詳細に記載される特定の置換基である。)で示される。

20

【0004】

米国特許第5,312,940号明細書および同第5,342,909号明細書は、中性電子供与体リガンドLおよびL¹がトリフェニルホスフィンまたはジフェニルメチルホスフィンである特定のビニルアルキリデンルテニウムおよびオスミウム錯体を開示している。この特許に開示されたように、この触媒はひずみのあるオレフィンの開環メタセシス重合(「ROMP」)を触媒するのに有用である。米国特許出願第08/708,057号明細書および第08/282,827号明細書は、中性電子供与体リガンドLおよびL¹が、少なくとも1つの第二アルキルまたはシクロアルキル置換基を有するホスフィンである特定のビニルアルキリデンルテニウムおよびオスミウム錯体を開示している。これらの第二アルキルホスフィン触媒は、これに対応するトリフェニルホスフィン触媒よりもメタセシス活性が高く、非環式オレフィンおよびひずみのない環式オレフィンが関わる種々のメタセシス反応を触媒するために使用しうる。米国特許出願第08/693,789号明細書は、それらのビニルアルキリデン対応物よりメタセシス活性が高い特定の非ビニルアルキリデン錯体を開示している。この出願に開示されている好ましい触媒はベンジリデンルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物である。

30

【0005】

米国特許第5,312,940号明細書および同第5,342,909号明細書により開示されたように、ビニルアルキリデン触媒は、ルテニウムまたはオスミウム化合物とシクロプロペン類またはホスホラン類との反応、および中性または陰イオンリガンド交換、を含む種々の方法によって合成されうる。これら従来法のうち、好ましい触媒製造法は、置換シクロプロペンとジハロゲン化ルテニウムまたはオスミウムとの反応を経由するものである。残念なことに、この方法はビニルアルキリデン触媒(すなわち、Rが水素であり、かつ、R¹が置換ビニル基である触媒)の合成に限られ、これを使用して、第08/282,826号および第08/282,827号出願明細書に開示された第二アルキルホスフィン触媒を直接合成することはできない。これら第二アルキルホスフィン触媒の合成にはさらに、リガンド交換反応において、シクロプロペン反応から製造したトリフェニルホスフィン触媒と第二アルキルホスフィンとを反応させることが必要である。

40

【0006】

シクロプロペン類が容易には入手できず、また、一般にビニルアルキリデン触媒の合成に限られるということをいくらか打開するために、米国特許出願第08/693,789号明細書は

50

、置換ジアゾアルカン類とジハロゲン化ルテニウムとの反応を経由してアルキリデン錯体触媒を合成する方法を開示している。この出願に開示された合成手段を用いて、それらと対応するビニルアルキリデン対応物よりもメタセシス活性が高い非ビニルアルキリデン錯体触媒を製造できる。シクロプロペンを主体とする方法と同様に、ジハロゲン化ルテニウムとジアゾアルカン類との反応から、第二アルキルホスフィン触媒を直接合成することはできない。これに代わって、この第二アルキルホスフィン触媒はリガンド交換により合成しなければならない。ジアゾ出発物質の使用により、合成できたルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒の範囲は非常に広がるが、大規模でのジアゾ化合物の取扱いは危険なため、この方法の商業上の有用性また実験での有用性は極めて限られたものになる。さらに、このジアゾ法では、低温（約-80℃～-50℃）で合成を行なう必要があり、しかも、最終的な触媒の精製に多量の溶媒を使用する必要がある。シクロプロペン合成法を用いる場合と同様、この第二アルキルホスフィン触媒は、多段階のリガンド交換手段を用いて合成しなければならず、これには時間を要し、コストがかかり、また生成物収量はより低くなると考えられる。

10

【特許文献1】米国特許第5,312,940号明細書

【特許文献2】米国特許第5,342,909号明細書

【特許文献3】米国特許出願第08/708,057号明細書

【特許文献4】米国特許出願第08/282,827号明細書

【特許文献5】米国特許出願第08/693,789号明細書

【特許文献6】米国特許出願第08/282,826号明細書

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

シクロプロペンおよびジアゾ合成法ではいずれも、多段階のリガンド交換手段を用いて第二アルキルホスフィン触媒を合成しなければならない。第二アルキルホスフィン触媒はトリフェニルホスフィン触媒よりもメタセシス活性が高く、従って商業利用はより広くなるので、これらの場合の多段階合成の必要性は重大な制約となろう。

【0008】

従来の方が妥当な量のルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒を製造するのに適用されてきたが、これらの触媒の科学的小および商業的小用途の数は増加し続けているので、それらの可能性を十分に活用するためには、これらの化合物の簡便で、安全、かつコストの低い合成方法が必要である。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

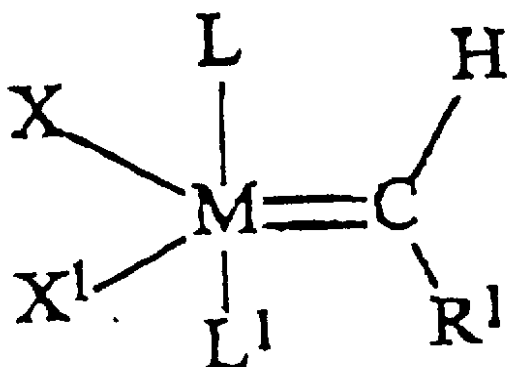
本発明はこの必要性に取り組み、簡便で、安全かつコストの低いルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒の合成法を提供するものである。一般に、1段階合成は、安定で、容易に入手できる出発物質を用いて提供される。このプロセスの結果、高価で精巧な装置を要せずに良好な収量が得られる。その上、ビニルおよび非ビニルアルキリデン触媒の双方が合成されう。さらには、この方法で触媒を、合成後の精製が不要になる形態で製造することができる。

40

【0010】

本発明の1つの態様では、式

【化 2】

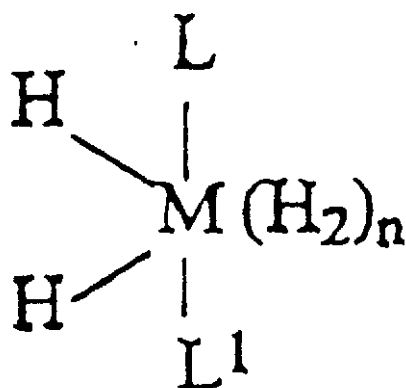


10

(式中、Mはルテニウムまたはオスミウムであり；XおよびX¹は陰イオンリガンドのいずれか、好ましくは塩化物であり；かつ、LおよびL¹は中性電子供与体リガンドのいずれか、好ましくはトリシクロアルキルホスフィンであり；かつ、R¹は以下に詳細に記載される種々の置換基のいずれか1つでありうる。)のルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体触媒の合成法を提供する。好ましい触媒では、R¹はフェニルである。本発明のこの実施形態では、オレフィンの存在下で、式

【化 3】

20



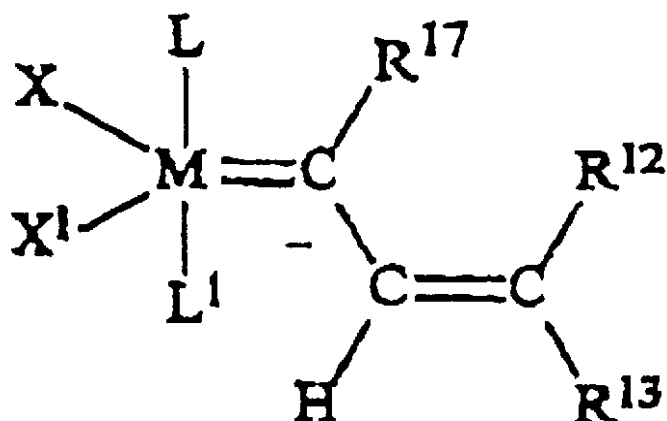
30

(n=1または2)の化合物を、式R¹C(X)(X¹)Hの化合物と接触させて、所望のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体触媒を得る。

【0011】

本発明のもう1つの態様では、式

【化 4】

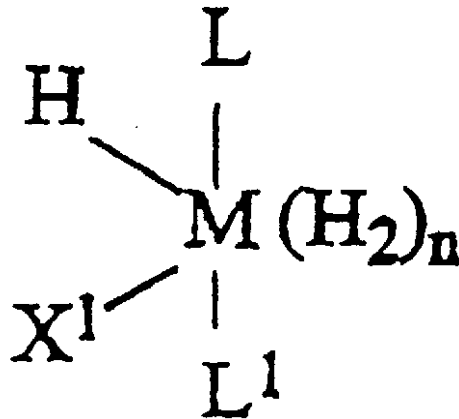


40

50

(式中、M、X、X¹、LおよびL¹は前記に同じであり；R¹²、R¹³およびR¹⁷は同一であっても異なってもよく、以下に詳細に記載される種々の置換基のいずれか1つでありうる。)
)のビニルアルキリデン触媒の合成法を提供する。好ましい触媒では、R¹²およびR¹³は同一であって、双方ともメチルであり、かつ、R¹⁷は水素である。本発明のこの実施形態では、式

【化5】

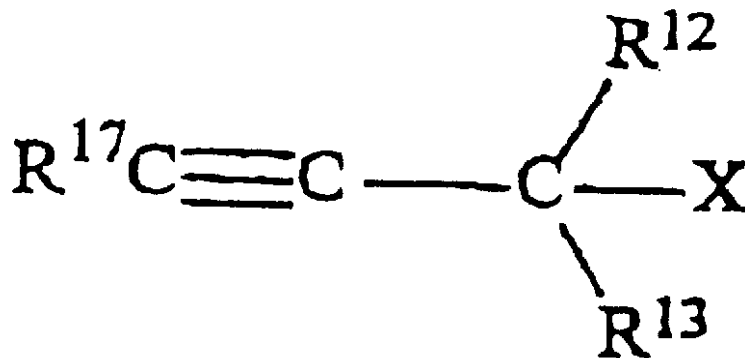


10

(n=1または2)の化合物を式

【化6】

20



30

の化合物と接触させて所望のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体触媒を得る。

【0012】

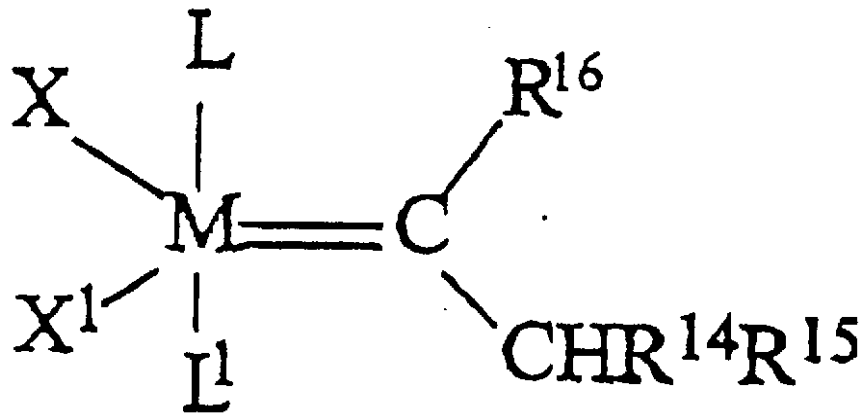
あるいは、アルキレンは一般式R¹⁷C≡CCR¹²R¹³R' (式中、R'はヒドロキシルである)であってもよい。この変法では、アルキレンは前記のようにジ水素錯体と反応させるが、次いでHXと反応させて、前記のビニルアルキリデン触媒を形成させる。しかしながら、この反応スキームのもう1つの変法では、R'が水素またはC₁-C₂₀アルキルであるとき、本方法では一般式(X)(X¹)(L)(L¹)M=C(R¹⁷)(CH₂CR¹²R¹³R')の非ビニルアルキリデン触媒が製造される。

40

【0013】

本発明のさらにもう1つの態様では、式

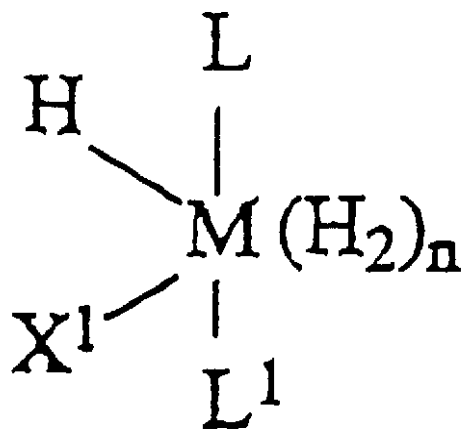
【化 7】



10

（式中、M、X、X¹、LおよびL¹は前記に同じであり；R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は以下に詳細に記載される種々の置換基のいずれか1つでありうる。）の化合物の合成法が提供される。本発明のこの実施形態では、式

【化 8】

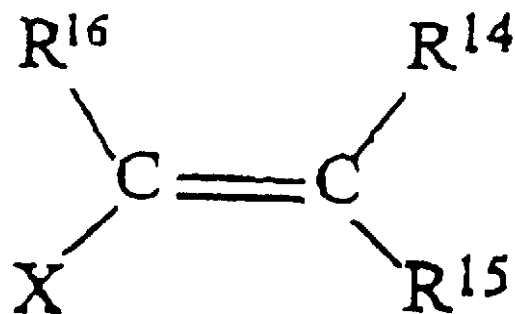


20

30

（n=1または2）の化合物と式

【化 9】



40

の化合物を接触させて、所望のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体触媒を得る。

【発明を実施するための最良の形態】

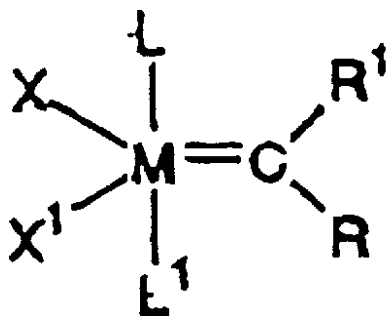
【0014】

触媒の概説

50

本発明の方法は、+2の酸化状態にあり、電子数が16であり、かつ5配位結合しているルテニウムまたはオスミウム金属中心を含むルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体触媒を合成するために使用しうる。さらに具体的には、本発明の方法は、式

【化10】



10

(式中、

Mはオスミウムまたはルテニウムであり；

XおよびX¹は独立に、陰イオンリガンドのいずれかであり；

LおよびL¹は中性電子供与体リガンドのいずれかであり；

RおよびR¹は各々、水素、または以下の置換基：C₁-C₂₀アルキル、C₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、アリール、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキルチオ、C₁-C₂₀アルキルスルホニルおよびC₁-C₂₀アルキルスルフィニルのうちの1つである。)を有する化合物を合成するために用いることができる。所望により置換基は、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、およびアリールから選択される1以上の基で置換されていてもよい。アリール置換基がフェニルである場合、それはさらに、ハロゲン、C₁-C₅アルキル、またはC₁-C₅アルコキシから選択される1以上の基で置換されていてもよい。また、R¹置換基は、さらに1以上の官能基を含んでもよい。好適な官能基の例としては、限定されるものではないが、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンが挙げられる。

20

30

【0015】

好ましい実施形態では、R置換基は水素であり、かつ、R¹置換基は以下：(1)水素；(2)C₁-C₂₀アルキル；(3)C₂-C₂₀アルケニル；(4)アリール；(5)アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、C₁-C₅アルコキシ、およびC₂-C₅アルコキシカルボニルからなる群より選択される1以上の基で置換されたC₁-C₂₀アルキル；ならびに(6)C₁-C₅アルキル、アリール、ヒドロキシル、C₁-C₅アルコキシ、アミノ、ニトロ、およびハロゲンからなる群より選択される1以上の基で置換されたアリール、のうちの1つである。さらに好ましい実施形態では、R¹置換基はフェニル、または塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、-NO₂、-NMe₂、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される基で置換されたフェニルである。最も好ましい実施形態では、R¹置換基はフェニルである。

40

【0016】

LおよびL¹リガンドは同一であっても異なってもよく、いずれの中性電子供与体リガンドであってもよい。好ましい実施形態では、LおよびL¹リガンドは同一であっても異なってもよく、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、およびチオエーテルであってもよい。さらに好ましい実施形態では、LおよびL¹リガンドは同一であっても異なってもよく、式PR³R⁴R⁵（式中、R³は第二アルキル、またはシクロアルキル基であり、R⁴およびR⁵は同一であっても異なってもよく、アリール、C₁-C₁₀第一アルキル、第二アルキル、またはシクロ

50

アルキル基である。)で示されるホスフィン類である。最も好ましい実施形態では、Lおよび L^1 リガンドは同一であっても異なってもよく、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、または $-P(\text{イソプロピル})_3$ である。

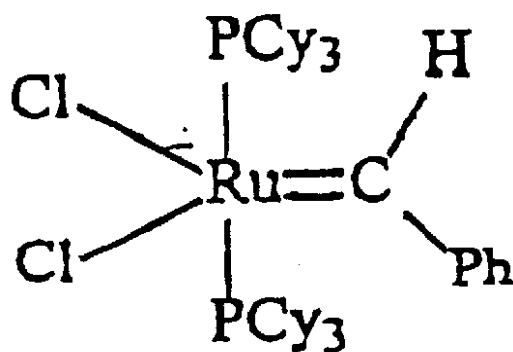
【0017】

Xおよび X^1 リガンドは同一であっても異なってもよく、いずれの陰イオンリガンドであってもよい。好ましい実施形態では、Xおよび X^1 リガンドは同一であっても異なってもよく、ハロゲン、水素、または以下の基： C_1 - C_{20} アルキル、アリール、 C_1 - C_{20} アルコキシド、アリールオキシド、 C_3 - C_{20} アルキニルジケトネート、アリールジケトネート、 C_1 - C_{20} カルボキシレート、アリールもしくは C_1 - C_{20} アルキルスルホネート、 C_1 - C_{20} アルキルチオ、 C_1 - C_{20} アルキルスルホニル、または C_1 - C_{20} アルキルスルフィニルのうちの1つであってよい。各基は所望により C_1 - C_5 アルキル、ハロゲン、 C_1 - C_5 アルコキシで置換されていてもよいし、またはフェニル基で置換されていてもよい。このフェニル基は次いで、所望によりハロゲン、 C_1 - C_5 アルキルまたは C_1 - C_5 アルコキシで置換されてもよい。さらに好ましい実施形態では、Xおよび X^1 リガンドは同一であっても異なってもよく、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水素、またはベンゾエート、 C_1 - C_5 カルボキシレート、 C_1 - C_5 アルキル、フェノキシ、 C_1 - C_5 アルコキシ、 C_1 - C_5 アルキルチオ、アリール、および C_1 - C_5 アルキルスルホネートからなる群より選択される部分であってよい。各部分は所望により C_1 - C_5 アルキルまたはフェニル基で置換されていてもよい。このフェニル基は所望によりハロゲン、 C_1 - C_5 アルキルまたは C_1 - C_5 アルコキシで置換されていてもよい。なおさらに好ましい実施形態では、Xおよび X^1 リガンドは同一であっても異なってもよく、塩化物、 CF_3CO_2 、 CH_3O_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、トシレート、メシレート、またはトリフルオロメタンスルホネートであってもよい。最も好ましい実施形態では、Xおよび X^1 は双方とも塩化物である。

【0018】

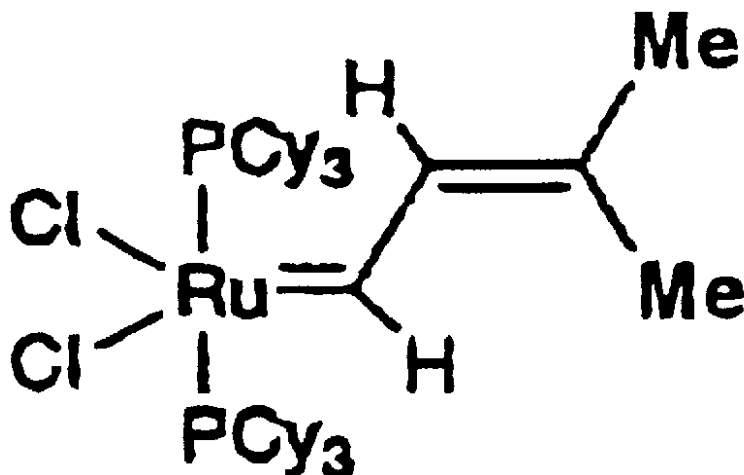
最も好ましい触媒は

【化11】



および

【化 1 2】



10

(式中、Cyはシクロヘキシルまたはシクロペンチルであり、Meはメチルである。)である。

【0019】

前記触媒は、ヒドロキシル、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンを含む種々の官能基の存在下で安定である。従って、以下に記載する反応の出発物質および生成物は、触媒の活性を損なわない上記1以上の官能基を含みうる。さらにこの触媒は、水性溶媒、有機溶媒またはプロトン性溶媒、例えば、芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、水、またはそれらの混合物の存在下で安定である。従って、以下に記載する反応は、触媒生成物の活性を損なうことなく、これらの溶媒の1種以上の中で行うことができる。

20

【0020】

一般合成スキーム

本発明は、従来の方法に伴う問題の多くを排除する前記ルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒を合成するための新たな経路に関する。特に断らない限り、触媒の置換基は前記の定義に同じである。

30

【0021】

発明者らは、ルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒が、容易に入手でき、かつ安定なカルベンおよび金属ソースを用い、1段階合成で合成しうることを見出した。以下に詳細に記載されるように、本発明の方法により、不安定な出発物質を使用することなく、しかも、室温以上で行いうる反応を用いて、ルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体化合物の合成が可能となる。またこの方法により、陰イオン性および中性の電子供与体リガンドが変更され、また、カルベン炭素の置換基が変更された触媒の製造が可能となる。本発明の方法では、一般に、90%を上回る収率でカルベン錯体を得られ、得られた触媒は合成後さらに精製することなく使用し得るほど純度が高い。背景の節に記載したように、これら本発明の態様はすべて、既存の方法に優る重要な利点を有している。

40

【0022】

発明者らは、ルテニウムまたはオスミウム二水素錯体および単純な有機化合物が関わる触媒を合成しうる3つの経路を発見した。二水素錯体の2つの一般形態は、 $M(H)_2(H_2)_nL^1$ と $M(H)X(H_2)_nL^1$ (式中、M、X、Lおよび L^1 は前記定義に同じであり、かつ、nは1または2である)である。第1の二水素種の解離は容易であるので、シングル二水素(n=1)とビス(二水素)(n=2)錯体は本質的に交換可能である。一般に、錯体の固体形態ではビス(二水素)錯体が優勢であり、溶液ではシングル(二水素)錯体が優勢である。

50

【0023】

第1の経路では、二水素錯体は $M(H)_2(H_2)_nL^1L$ であり、有機化合物は触媒の X 、 X^1 および R^1 置換基を有する炭素原子を含む置換アルカンである。第2の経路では、二水素錯体は $M(H)(X)(H_2)_nL^1L$ であり、有機化合物は置換アルキンである。第3の経路では、二水素錯体は $M(H)(X)(H_2)_nL^1L$ であり、有機化合物はアルケン（オレフィン）である。

【0024】

明瞭かつ容易に提示するため、具体的な反応条件および手順を最後の実験手順の節にまとめてある。

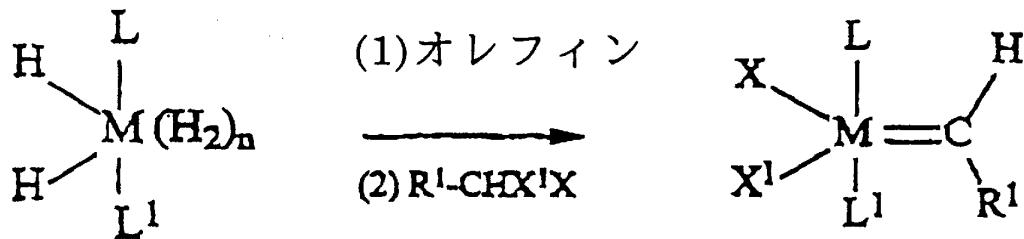
【0025】

アルカン経路

本発明のこの実施形態は下記の反応スキーム1で要約できる。

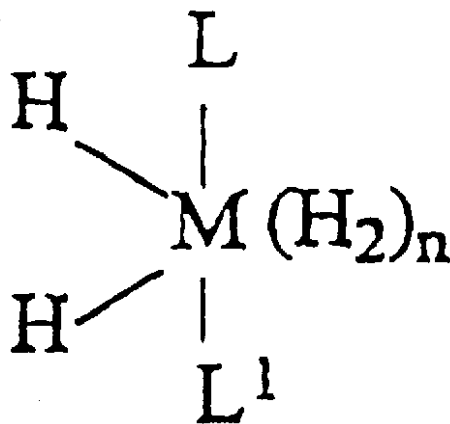
反応スキーム1

【化13】



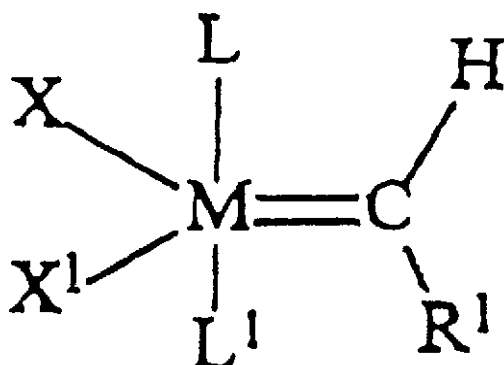
この実施形態は、オレフィンの存在下で、式

【化14】



の化合物を式 $R^1C(X)(X^1)H$ の化合物と接触させる工程を含んでなる、式

【化15】



の化合物を合成する方法を含む。M、 R^1 、X、 X^1 、Lおよび L^1 は触媒の節で定義した通りであり、かつ、nは1または2のいずれかである。

【0026】

アルカン法の好ましい実施形態では、Mはルテニウムであり；Lおよび L^1 リガンドは各々、式 $PR^3R^4R^5$ （式中、 R^3 は第二アルキルまたはシクロアルキル基であり；かつ、 R^4 および R^5 は各々、アリール、 C_1 - C_{10} 第一アルキル、第二アルキルまたはシクロアルキル基である）のホスフィンであり；Xおよび X^1 リガンドは各々、塩化物、臭化物、ヨウ化物、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートといったハロゲン、ベンゾエート、 C_1 - C_5 カルボキシレート、 C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、 C_1 - C_5 アルキルチオ、アリール、または C_1 - C_5 アルキルスルホネートであり； R^1 は水素または置換もしくは非置換 C_1 - C_{20} アルキルまたはアリール（ここで、置換基はアリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、 C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、および C_2 - C_5 アルコキシカルボニルからなる群より選択される）であり；かつ、オレフィンとはメタセシス反応を容易には受けないか、またはメタセシスの際に同種を再生するものである。

10

【0027】

特に好ましい実施形態では、Lおよび L^1 リガンドは各々、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、または $-P(\text{イソプロピル})_3$ であり；Xおよび X^1 リガンドは各々ハロゲンであり； R^1 置換基は置換または非置換芳香族炭化水素（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、オレフィンとはシクロヘキセンまたはスチレンである。

20

【0028】

最も好ましい実施形態では、Lおよび L^1 リガンドは各々、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ または $-P(\text{シクロペンチル})_3$ のいずれかであり；Xおよび X^1 リガンドは各々塩化物であり； R^1 置換基は置換または非置換フェニル（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、オレフィンとはシクロヘキセンである。

【0029】

前記のように、この合成経路に使用するために選択されるオレフィンは容易にメタセシスを受けないものであることが好ましい。エチレンなどのメタセシス活性を有するオレフィンを用いる場合、オレフィンと生成物である触媒の間のメタセシス反応の可能性があるため、期待される生成物は高収率では生じない。例えば、エチレンの存在下で、 $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ を $PhCHCl_2$ または Cl_2CHCO_2Me のいずれかと反応させる場合、期待されるベンジリデンおよびエステルカルベンに代わって、メチリデン錯体が形成する。中間物質のカルベンプロトン共鳴（それぞれ $\delta=20.59$ および 20.15 ）と同時にスチレンおよびメチルメタクリレート形成を観察したところ、これは、ベンジリデンおよびエステルカルベンの生成を伴う、後続のエチレンのメタセシス反応によるものであることが確認された。

30

【0030】

しかしながら、シクロヘキセンなどの活性の低いオレフィンを用いる場合、この後続のメタセシス反応は実質的になくなる。例えば、シクロヘキセンの存在下で、 $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ を $PhCHCl_2$ 、 Cl_2CHCO_2Me または CH_2Cl_2 のいずれかと反応させる場合、これに対応するカルベンが高収率で生じる。これらの反応を、内部標準として酸化トリフェニルホスフィンを用いて ^{31}P NMRによりモニターした場合、このNMR実験より、これらの変換は実質的に定量的であることがわかった。

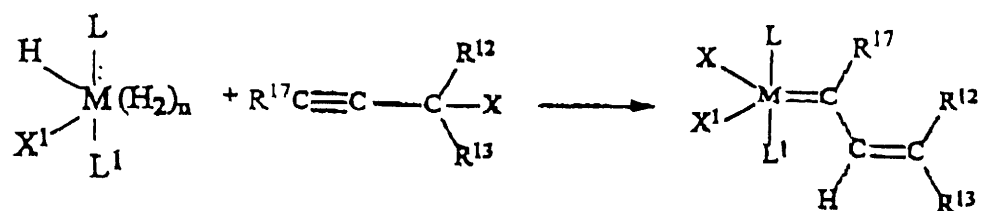
40

【0031】

アルキン経路

本発明のこの実施形態の1つの変法は、下記の反応スキーム2で要約できる。
反応スキーム2

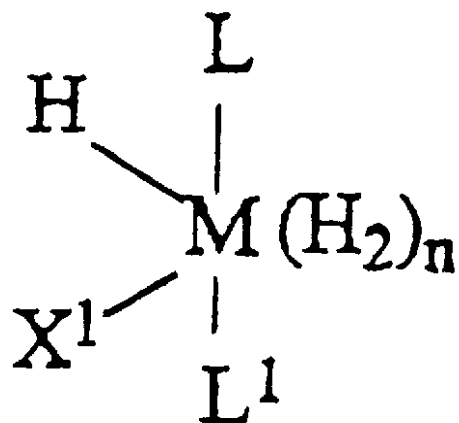
【化 1 6】



この実施形態は、式

【化 1 7】

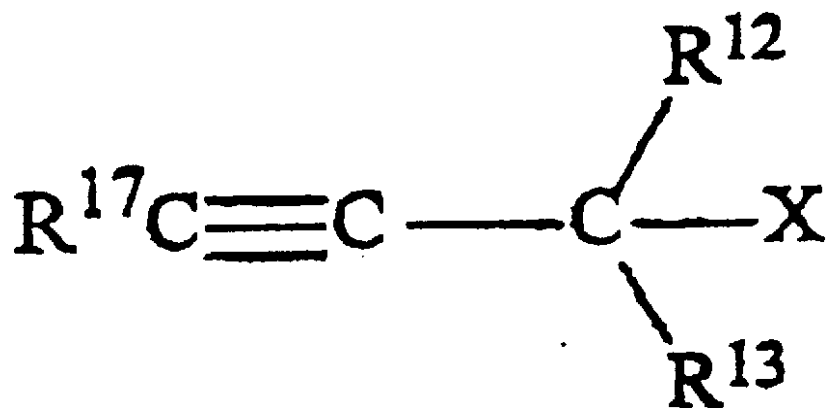
10



20

の化合物を式

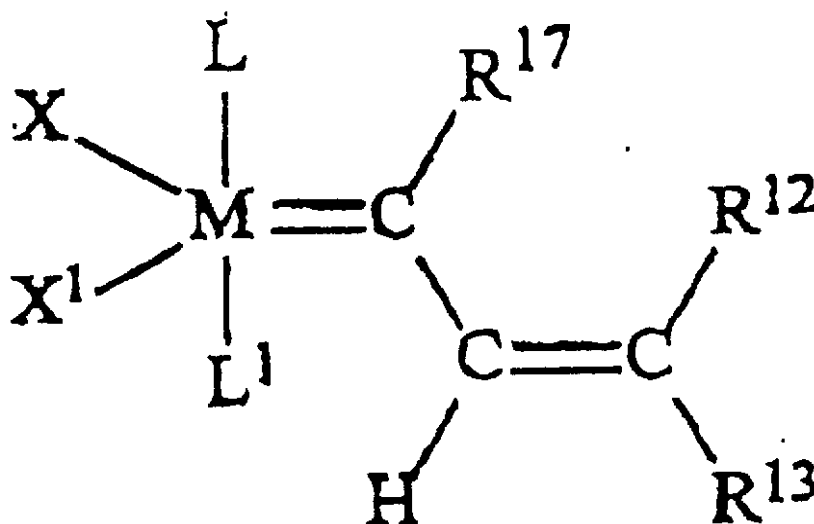
【化 1 8】



30

の化合物と接触させる工程を含んでなる、式

【化 19】



10

の化合物を合成する方法を含む（式中、M、X、X¹、LおよびL¹は前記の触媒の節での定義に同じ）。

【0032】

あるいは、アルキン是一般式R¹⁷C≡CCR¹²R¹³R'（式中、R'はヒドロキシである）であってもよい。この変法では、前記のようにアルキンを二水素錯体と反応させるが、次いでHXと反応させて前記の触媒を形成する。しかしながら、この反応スキームのもう1つの変法では、R'が水素またはC₁-C₂₀アルキルであるとき、この方法により一般式(X)(X¹)(L)(L¹)M=C(R¹⁷)(CH₂CR¹²R¹³R')の触媒が得られる。

20

【0033】

いずれかの変法において、残存変数はnであって、これは1または2のいずれかであり；R¹⁷は水素、アリールまたはC₁-C₁₈アルキルであり；かつ、R¹²およびR¹³は各々、水素、または以下の置換基：C₁-C₁₈アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈アルキニル、アリール、C₁-C₁₈カルボキシレート、C₁-C₁₈アルコキシ、C₂-C₁₈アルケニルオキシ、C₂-C₁₈アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₁₈アルコキシカルボニル、C₁-C₁₈アルキルチオ、C₁-C₁₈アルキルスルホニル、およびC₁-C₁₈アルキルスルフィニルのうちの1つであり；ここで、置換基はC₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、およびアリールから選択される1以上の基で置換されていてもよい。置換アリール基がフェニルである場合、ハロゲン、C₁-C₅アルキル、またはC₁-C₅アルコキシから選択される1以上の基でさらに置換されてもよい。また、R¹²およびR¹³置換基は、さらにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンから選択される1以上の官能基を含んでもよい。

30

【0034】

アルキン法の好ましい実施形態では、Mはルテニウムであり；LおよびL¹リガンドは各々、式PR³R⁴R⁵（式中、R³は第二アルキルまたはシクロアルキル基であり；かつ、R⁴およびR⁵は各々、アリール、C₁-C₁₀第一アルキル、第二アルキルまたはシクロアルキル基である）のホスフィンであり；XおよびX¹リガンドは各々、塩化物、臭化物、ヨウ化物、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートといったハロゲン、ベンゾエート、C₁-C₅カルボキシレート、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、C₁-C₅アルキルチオ、アリール、またはC₁-C₅アルキルスルホネートであり；R¹²およびR¹³は各々、置換または非置換C₁-C₁₈アルキルまたはアリール（ここで、置換基は、アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、およびC₂-C₅アルコキシカルボニルからなる群より選択される）であり；かつ、R¹⁷は水素またはメチルであ

40

50

る。

【0035】

特に好ましい実施形態では、LおよびL¹リガンドは各々、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、または-P(イソプロピル)₃であり；XおよびX¹リガンドは各々ハロゲンであり；R¹²およびR¹³は各々、置換または非置換芳香族炭化水素（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、-NO₂、-NMe₂、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、R¹⁷は水素である。

【0036】

最も好ましい実施形態では、LおよびL¹リガンドは各々、-P(シクロヘキシル)₃または-P(シクロペンチル)₃のいずれかであり；XおよびX¹リガンドは各々塩化物であり；R¹²およびR¹³は各々、置換または非置換フェニル（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、-NO₂、-NMe₂、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、R¹⁷は水素である。

【0037】

本発明のこの実施形態は、実質的にワンポット合成で、前記のルテニウムおよびオスミウムビニルアルキリデン触媒を合成するための極めて有効な方法である。金属錯体を単離する必要がないので、それをin situで生成し、次いで置換アルキンと反応させて所望の生成物を形成することができる。

【0038】

合成の容易さに加え、この実施形態ではまた高い生成物収率が得られる。例えば、ヒドリドクロリド錯体Ru(H)(Cl)(H₂)(PCy₃)₂は、塩化メチレン中で市販の3-クロロ-3-メチル-1-ブチンと急速に反応して、95.2%の単離収率で、カルベン錯体Ru(Cl)₂(PCy₃)₂(=CH-CH=Me₂)を生じる。この反応を¹H NMRによりモニターしたところ、反応は-30℃でさえ10分以内に完了することが見出された。この温度で内部標準に対して積分すると、収率はおよそ99.5%であることが判明した。

【0039】

他のアルキン類、特にプロパルギルハロゲン化物との反応も同様に反応することが判明した。微量のルテニウム(IV)錯体Ru(H)₂(Cl)₂(PCy₃)₂が副生成物として生じたが、対応するアルキン類から実質的に定量的な収率で、ルテニウムカルベンRu(Cl)₂(PCy₃)₂(=CH-CH=(CH₂)₅)およびRu(Cl)₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CHPh)が生じた。興味深いことに、アルキンの立体的な嵩高さが小さくなると、副生成物の量が増加した。例えば、モノメチル置換HC≡CCH(CH₃)Clはカルベン生成物Ru(Cl)₂(PCy₃)₂(=CH-CH=Me)と副生成物Ru(H)₂(Cl)₂(PCy₃)₂を8:1の比率で生じ、HC≡CCH₂Clはカルベン生成物Ru(Cl)₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CH₂)と副生成物を0.8:1の比率で生じた。

【0040】

また、Xの変更は生じる副生成物の量に影響を及ぼした。例えば、ジメチル置換臭化プロパルギルHC≡CC(Me)₂Brは、期待される混合ハロゲンカルベンRuClBr(PCy₃)₂(=CH-CH=CM_{e2})対混合ハロゲンRu(IV)種RuClBr(H)₂(PCy₃)₂の比率が30:1を示し、これは対応する塩化物HC≡CC(Me)₂Clで見られる200:1よりも大きい比率とは本質的に異なる。結果として、プロパルギル第三ハロゲン化物、特にプロパルギル第三塩化物が最も好ましい。

【0041】

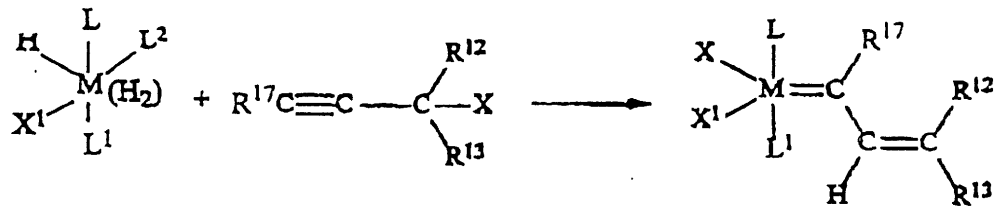
さらに、溶媒をジクロロメタンからベンゼンまたはトルエンに変えると、Ru(IV)に対するカルベンの比率は劇的に向上しうる。溶媒の交換によって、HC≡CCH(CH₃)ClおよびHC≡CCH₂Clの生成物と副生成物の比率が8:1および0.8:1から各々30:1および37:1へ向上した。

【0042】

LおよびL¹基がトリアリールホスフィンである場合、反応スキーム2は、出発錯体において二水素種を第三ホスフィンリガンドと置き換えることにより改良すればよい。得られるヒドリド錯体は、出発二水素種に応じて、M(H)(Cl)(H₂)LL¹L²またはM(H)(Cl)LL¹L²の形態であると考えられる。他のすべての点では、M、X、X¹、R¹²、R¹³およびR¹⁷は前記に同じである。反応スキーム2Aはこの実施形態の1つの変法を示している。

反応スキーム2A

【化20】



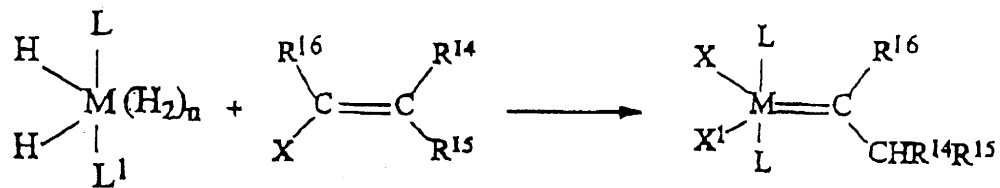
【0043】

アルケン経路

本発明のこの実施形態は、下記の反応スキーム3で要約することができる。

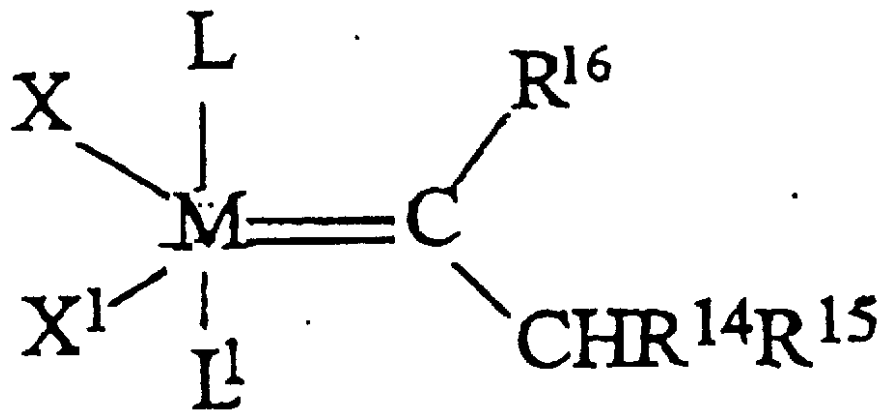
反応スキーム3

【化21】



この実施形態は式

【化22】



の化合物を合成する方法を含む。

【0044】

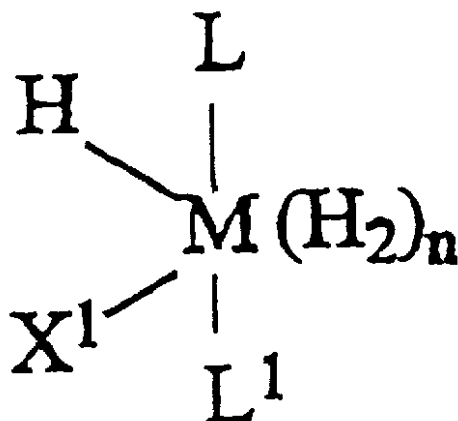
この方法は式

10

20

30

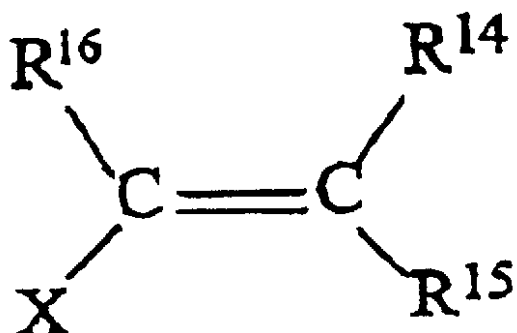
【化 2 3】



10

の化合物を式

【化 2 4】



20

の化合物と接触させる工程を含んでなる {式中、M、X、X¹、LおよびL¹は触媒の節での定義に同じであり；nは1または2のいずれかであり；かつ、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は各々、水素、または以下の置換基：C₁-C₁₉アルキル、C₂-C₁₉アルケニル、C₂-C₁₉アルキニル、アリール、C₁-C₁₉カルボキシレート、C₁-C₁₉アルコキシ、C₂-C₁₉アルケニルオキシ、C₂-C₁₉アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₁₉アルコキシカルボニル、C₁-C₁₉アルキルチオ、C₁-C₁₉アルキルスルホニル、およびC₁-C₁₉アルキルスルフィニルのうちの1つであり；ここで、置換基はC₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、およびアリールから選択される1以上の基で置換されているてもよい}。置換アリール基がフェニルである場合、それはハロゲン、C₁-C₅アルキル、またはC₁-C₅アルコキシから選択される1以上の基でさらに置換されてもよい。また、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶置換基は、さらにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンから選択される1以上の官能基を含んでもよい。

30

40

【0045】

アルケン法の好ましい実施形態では、Mはルテニウムであり；LおよびL¹リガンドは各々、式PR³R⁴R⁵（式中、R³は第二アルキルまたはシクロアルキル基であり；かつ、R⁴およびR⁵は各々、アリール、C₁-C₁₀第一アルキル、第二アルキルまたはシクロアルキル基である）のホスフィンであり；XおよびX¹リガンドは各々、塩化物、臭化物、ヨウ化物、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートといったハロゲン、ベンゾエ

50

ート、 C_1-C_5 カルボキシレート、 C_1-C_5 アルキル、 C_1-C_5 アルコキシ、 C_1-C_5 アルキルチオ、アリール、または C_1-C_5 アルキルスルホネートであり； R^{14} および R^{15} は各々、置換または非置換 C_1-C_{18} アルキルまたはアリール（ここで、置換基は、アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、 C_1-C_5 アルキル、 C_1-C_5 アルコキシ、および C_2-C_5 アルコキシカルボニルからなる群より選択される）であり；かつ、 R^{16} は水素である。

【0046】

特に好ましい実施形態では、Lおよび L^1 リガンドは各々、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、または $-P(\text{イソプロピル})_3$ であり；Xおよび X^1 リガンドは各々ハロゲンであり； R^{14} および R^{15} は各々、置換または非置換芳香族炭化水素（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NMe}_2$ 、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、 R^{16} は水素である。

10

【0047】

最も好ましい実施形態では、Lおよび L^1 リガンドは各々、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ または $-P(\text{シクロペンチル})_3$ のいずれかであり；Xおよび X^1 リガンドは各々塩化物であり； R^{14} および R^{15} は各々、置換または非置換フェニル（ここで、置換基は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NMe}_2$ 、メトキシ、およびメチルからなる群より選択される）であり；かつ、 R^{16} は水素である。

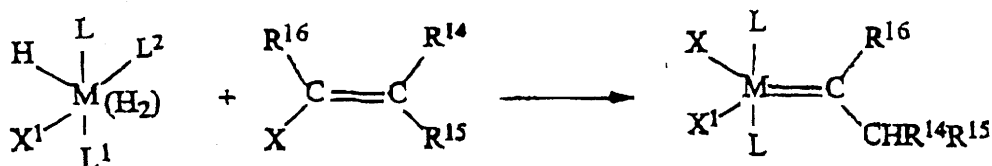
【0048】

Lおよび L^1 基がトリアリールホスフィンである場合、反応スキーム3は、出発錯体の二水素種を第三ホスフィンリガンドと置き換えることにより改変すればよい。得られるヒドリド錯体は、出発二水素種に応じて、 $M(H)(Cl)(H_2)LL^1L^2$ または $M(H)(Cl)LL^1L^2$ の形態であると考えられる。他のすべての点では、M、X、 X^1 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は前記に同じである。反応スキーム3Aはこの実施形態の1つの変法を示している。

20

反応スキーム3A

【化25】



30

アルケン経路反応は他の2つの方法ほど効率的でないことがわかっているので、非ビニルアルキリデン触媒を合成する場合には、一般にアルカン経路が好ましい方法となる。例えば、 $\text{Ru}(H)(Cl)(H_2)(\text{PCy}_3)_2$ を塩化ビニルと反応させると期待されるカルベン $\text{Ru}(Cl)_2(H_2)(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}_3)$ 、メチリデン錯体 $\text{Ru}(Cl)_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}_2)$ 、およびルテニウム(IV)副生成物 $\text{Ru}(H)_2(Cl)_2(\text{PCy}_3)_2$ が得られる。このメチリデン錯体は、意図したカルベン生成物と塩化ビニルの間の後続の交差メタセシス反応の結果として得られるものである（またその結果、1-クロロプロペンも形成する）。しかしながら、全カルベン生成物を考慮に入れた場合でも、カルベンと $\text{Ru}(\text{IV})$ 副生成物との比率は2.1:1程度である。アルキン経路とは異なり、アルケンの β -炭素（ β -付加を抑制）の立体的な嵩高さが増しても、カルベン収率は向上しなかった。

40

【0049】

$\text{Ru}(X)_2(L)_2(=\text{CHR}^1)$ の別の合成法

この方法では、二水素複合体の代わりに $\text{Ru}(1,5\text{-シクロオクタジエン})$ （シクロオクタトリエン）（以下、「 $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ 」という）を用いて一般式 $\text{Ru}(X)_2(L)_2(=\text{CHR}^1)$ {式中

R^1 は触媒の節での前記定義に同じであり；

Xはハロゲンであり；及び、

Lは式 $\text{PR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ （式中、 R^3 は第二アルキル又はシクロアルキル基であり；並びに、 R^4 及び

50

R^5 は各々、アリール、 C_1 - C_{10} 第一アルキル、第二アルキル又はシクロアルキル基から選択される) のホスフィンである} で示される触媒を合成する。

【0050】

好ましい実施形態では、Xは塩化物であり、並びに、LはP(シクロヘキシル)₃、P(シクロペンチル)₃、及びP(イソプロピル)₃である。

【0051】

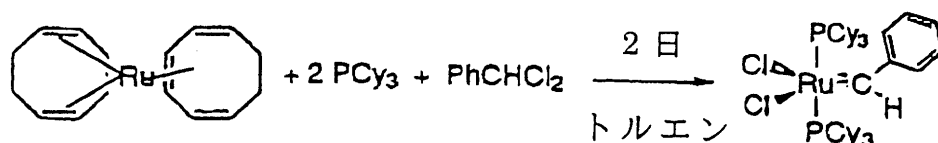
室温にて適切な溶媒中、ホスフィン、Lの存在下で R^1CHX_2 をRu(COD)(COT)の溶液に添加し、生成物Ru(X)₂(L)₂(=CHR¹)を生成させる。適切は溶媒の実例としては、限定されるものではないが、トルエン、ベンゼンおよびジクロロメタンが挙げられる。

【0052】

一般的な反応メカニズムには2つの工程：二ハロゲン化アルキルのRu(0)種の酸化的付加、それに次ぐα-ハロゲン化物の脱離が含まれる。この方法の実例は、反応スキーム4に示されており、これによりRuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)が50%の生成物収率で得られる。

反応スキーム4

【化26】



しかしながら、この合成経路は2つの潜在的な制限があることを示している。第1には、良好な収率が報告されているが、Ru(COD)(COT)は合成が困難及び時間がかかるということであり、第2には、X=Cl及びL=PCy₃であるとき、PCy₃CHClR¹⁺Cl⁻などのホスホニウム塩の形成が、いくつかのカルベン触媒のためのこの経路の実行可能性を潜在的に制限するかもしれないということである。

【0053】

例えば、RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)およびRuCl₂(PCy₃)₂(=CH₂)はこの方法で合成してもよいが、副反応としてホスホニウム塩[Cy₃PCHClCHCO₂Me]⁺Cl⁻が形成するために、RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCO₂Me)は、Cl₂CHCO₂Meを用いては合成できない。

【0054】

RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)の別の合成法：

この別経路は、前記に記載したアルカン経路の変法であり、反応で用いるオレフィンとカルベン生成物の間で起こりうるメタセシス反応を利用するものである。まず、RuCl₂(PCy₃)₂(=CHCO₂Me)をオレフィン、スチレン存在下で、前記記載のアルカン反応を応用して、Ru(H)₂(H₂)₂(PCy₃)とCl₂CHCO₂Meとの反応により形成させる。形成したカルベンRuCl₂(PCy₃)₂(PCy₃)(=CHCO₂Me)は引き続きスチレンとのメタセシス反応を受け、最終生成物RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)を生成する。

【実施例】

【0055】

実験方法

Ru(H)₂(H₂)₂(PCy₃)₂の合成

一般に、明示しない限り、使用溶媒はすべて使用に先立って脱気する。

【0056】

[RuCl₂(COD)]_x(6.0 g、21.43 mmol)、PCy₃(12.0 g、42.86 mmol)、および水酸化ナトリウム(7.2 g)を500 mLのフィッシャー・ポーターボトル(Fisher-Porter bottle)へ入れた。[RuCl₂(COD)]_xは、RuCl₃とCODとの反応から生成された重合複合体である。脱気した第二ブチルアルコール(250 mL)を加え、次いでこの懸濁液をH₂(2atm)下で加圧し、90℃で加熱した。この系はH₂の取り込みを指標として、数回再加圧した。この反応混合液を一晩攪拌した。この系をH₂圧下で室温まで冷却した。淡黄色の結晶性沈殿物を得た。以下の操作

はすべて、 H_2 圧下で行った。得られた混合液に水 (30 mL) を加え、この混合液をガラスフ
リットフィルターで濾過した。濾過物を水 (各 30 mL) で 2 回、及びメタノールで (2 回、各 20
mL) で洗浄した。この固体を H_2 気流下で乾燥させた。11.8 g (83% 収率) の淡黄色の結晶性
化合物を得た。この生成物の NMR スペクトルは、 $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ に関して文献で従前
に報告されたものと同一であった。

【0057】

$RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$ の合成

ペンタン (40 mL) 中の $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (1.0 g、1.50 mmol) の懸濁液へ、シクロヘキ
セン (1.5 mL、14.80 mmol) を加えた。2 分後、黄色の溶液を得て、15 分後、淡黄色の沈殿
が生成した。この反応混合液を一時間攪拌した。揮発成分は真空下で除去した。この固体
にペンタンを加えた。 $PhCHCl_2$ (0.4 mL、3.11 mmol) の添加により赤色の溶液が生じ、これ
を 45 分間攪拌した。溶媒を蒸発させ、次いで残渣を冷メタノール (各 10 mL で 3 回) で洗浄
した。0.75 g (61% 収率) の紫色の固体が得られ、その NMR スペクトルは、化合物 $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$ と同一であった。

【0058】

$RuCl_2(PCy_3)_2(=CH_2)$ および $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCO_2Me)$ の合成

ジハロ化合物として、各々 Cl_2CH_2 および Cl_2CHCO_2Me を添加したこと以外は、前記と類似
の方法で $RuCl_2(PCy_3)_2(=CH_2)$ 及び $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCO_2Me)$ を製造した。 $RuCl_2(PCy_3)_2(=CH_2)$
の合成の場合、NMR により観察されるように反応がより遅いため、 Cl_2CH_2 の添加後、反
応混合液を一晩攪拌した。

【0059】

$RuCl_2(PCy_3)_2(=CHCO_2Me)$ に関する選択分光分析データ： ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 : δ 20.1
5 (s, $Ru=CH$), 3.53 (s, CO_2CH_3); ^{13}C NMR (125.71, CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$) δ 276.37 (t, J(P,
C)=5.1 Hz, $Ru=CH$), 178.69 (s, CO_2Me), 50.84 (s, CO_2CH_3); ^{31}P (161.9, MHz, C_6D_6
) δ 38.66 (s, PCy_3), IR (Nujol) ν 1721 cm^{-1} ($C=O$ - (エステル))。

【0060】

$Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ + スチレン + α, α -ジクロロトルエン

スチレン (0.2 mL、1.7 mmol) をトルエン (20 mL) 中の $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (0.54 g; 0.77
mmol) 溶液に加えた。15 分後、得られた深赤色の溶液に α, α -ジクロロトルエン (0.1 mL)
を加えた。この反応混合液を 45 分間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をメタノール及びアセ
トンで洗浄して紫色の固体を単離し、NMR により $Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$ であることを確認し
た。収率 25%。

【0061】

オレフィンがシクロヘキセンである場合のアルカン反応中間生成物の単離および有用性：
 $Ru(シクロヘキセン)_2(H_2)(PCy_3)_2$

シクロヘキセン (5 mL) を $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (1.1 g; 1.65 mmol) へ添加した。赤色溶液
の形成が認められ、直ちに淡黄色の固体が沈殿した。ペンタンを加え (20 mL)、この懸濁
液を 2 時間攪拌した。固体を濾過により単離した。収率：81%。 C_6D_6 中での ^1H ： $-5.$ (br s
, 2H, H_2), 1.2-2.0 (m, 66H, PCy_3), 3.0 (s, 1H, CH_{olefin}), 20.1 ppm; $^{31}P\{^1H\}$ 59 p
pm (s)。

【0062】

この中間生成物への R^1CHX^1X の添加

$Ru(シクロヘキセン)_2(H_2)(PCy_3)_2$ はルテニウム触媒 $RuX^1X(PCy_3)_2(R^1)$ を生ずる。結果と
して、アルカン反応経路では、特異的な中間生成物 $Ru(シクロヘキセン)_2(H_2)(PCy_3)_2$ 、又
は任意の一般型 $Ru(オレフィン)_2(H_2)(PCy_3)_2$ の中間生成物を $Ru(H)_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ 及びオレ
フィンに置き替えてもよい。

【0063】

例えば、 $Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$ は、 α, α -ジクロロトルエン (5 μ L) を C_6D_6 (0.5 mL) 中の
 $Ru(シクロヘキセン)_2(H_2)(Cy_3P)_2$ 溶液 (20 mg; 2.68×10^{-2} mmol) へ添加することより合成
される。この溶液は深赤色に変化し、 ^1H 及び $^{31}P(^1H)$ NMR スペクトルにより、 $Ru(=CHPh)Cl$

10

20

30

40

50

$\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2$ への定量的変換が示された。同様に、 $\text{Ru}(=\text{CHCOOMe})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ は、メチルジクロロアセテート(5 μL)を C_6D_6 (0.5 mL)中の $\text{Ru}(\text{シクロヘキセン})_2(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2$ 溶液(20mg; 2.68×10^{-2} mmol)へ添加することより合成した。この溶液は紫色に変化し、 ^1H および ^{31}P NMRスペクトルは、 $\text{Ru}(=\text{CHCOOMe})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ への定量的変換を示した。 C_6D_6 中での ^1H : 1.2-2.7 (m, 66H, PCy_3), 3.5(s, 3H, COOCH_3), 20.1 ppm (s, CHカルベンユニット); C_6D_6 中での $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 38 ppm (s, PCy_3)。

【0064】

$\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ の合成

$[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$ (4.00 g, 14.28 mmol)及びトリシクロヘキシルホスフィン(Stremから97%の8.46 g, 29.26 mmol)を圧力計を装備した500ml高压系へ入れた。この系に200 mLの脱

10

【0065】

また、 $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ の生成は、適切なサイズの、厚壁テフロン(登録商標)栓シュトラウスフラスコで行うことも可能である。反応規模およびフラスコのサイズにより、数時間後、この系を水素ガスで再加圧する。別法として、この反応は、大気圧にて水素ガスをバブリングさせることにより行うことができる。

【0066】

20

空気中で不安定な橙色の固体の単離を、確実に完全に沈殿するように、この系を室温まで冷却し、多量(200 mL)の脱気したメタノールを添加することによって行った。この固体を濾過し、メタノールで洗浄し(3x, 50 mL)、次いで真空中で乾燥させて9.26 g、93%の $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ を得た。

【0067】

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2)$ の合成

方法A アルキン経路:

$\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ (1.00 g, 1.43 mmol)を不活性雰囲気下で、 -30°C まで冷却したジクロロメタン30 mLに溶解し、3-クロロ-3-メチル-1-ブチン(170 μL , 1.5 mmol)を加えた。この溶液は直ちに暗赤紫色へ変わり、15分間攪拌して冷却槽からフラスコを取り出し、粘性のある油状物質を濃縮する。脱泡したメタノール(20 mL)を加えて紫色の固体を沈殿させ、次いでこれをメタノール(3x, 10 mL)で洗浄、乾燥して1.09 gすなわち約95.2%収率のカルベンを得る。

30

【0068】

選択NMRデータ(CD_2Cl_2): ^1H : δ 19.26 (d, RuCH , $J_{\text{HH}}=11.7$ Hz), 7.81 (d, RuCHCH , $J_{\text{H}}=11.7$ Hz); ^{31}P : δ 36.4 (s, RuPCy_3); ^{13}C : δ 288.4 (t, RuCH , $J_{\text{CP}}=9.6$ Hz), 146.9 (s), 133.5 (s)。

【0069】

NMRによる研究により、 -30°C においてこの反応が非常に明瞭であり(カルベン種以外なし)、約99%まで進行することが示されている。室温ではこの反応は明瞭さが劣るだけでなく(すなわち、推定および未確認の他のカルベン種が少量生じる)、収率も98%までしか進行しない。従って、この化合物の生成のためには低温を使用すれば、わずかながら単離が容易になり、純粋な生成物の収率も高くなる。しかしながら、in situで使用するためのこのカルベンの生成は、室温で、ほとんどまたは全く明白な影響なく行うことができる。

40

【0070】

本明細書の説明の部分に記載された、 $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ を用いる他のあらゆる反応は、0.5 mLの CD_2Cl_2 中20 mgの規模で行う以外は同様の方法で行った。市販されていないアルキン類は以下のPreparative Acetylenic Chemistry, L. Brandsma, Elsevier Science Publishers B. V. (Amsterdam, 1988); H. Wernerら, Chem. Ber. 122: 2097-2107 (

50

1989); 及びK. Hirakiら, J. Chem. Soci., Dalton Trans, 873-877頁 (1985)の方法で製造し、これらはすべて参照により本明細書に組み入れる。

【0071】

方法B アルキン経路のトリアリールホスフィン変法

0.24 mLの3-クロロ-3-メチル-1-ブチンを、塩化メチレン(20 mL)中の-30℃のRu(H)(Cl)(PPh₃)₃溶液(2.0 g, 1.99 mmol)に加えた。この反応混合液を0℃で1.5時間攪拌した。減圧下で容量を1 mLまで減じた後、20 mLのペンタンを加えた。得られた褐色固体を濾過により単離し、1 mLの塩化メチレンに再溶解し、次いでペンタン各10 mLで2回洗浄して目的の生成物1.5グラム(90%収率)を得た。

【0072】

方法C in situにおけるRu(H)(Cl)(H₂)₂(PCy₃)₂の生成

[RuCl₂(COD)]_x(0.500 g, 1.78 mmol) 及びトリシクロヘキシルホスフィン(1.050 g, 3.75 mmol)を250 mLの、厚壁テフロン栓シュトラウスフラスコに入れた。この系に、20 mLの脱気した第二ブタノールを加える。次いでこの系を真空下に置き、水素でパージして、密封し、さらに80℃まで加熱した。4時間後、この系を室温まで冷却し、水素で再加圧し、さらに16時間80℃で攪拌する。その後この系を室温まで冷却し、1容量のトルエンを加える。得られた溶液を-30℃まで冷却し、2-メチル-1-ブテン-3-イン(254 mL, 2.66 mmol)を加える。1時間攪拌した後、この溶液を半分まで濃縮し、50 mLの脱泡したメタノールを加え、紫色の固体を得、前記のように単離して0.590 g、41%のRuCl₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CMe₂)を得る。

【0073】

RuCl₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CMe₂)の合成-ワンポット法

[RuCl₂(COD)]_x(0.500 g, 1.79 mmol)及びトリシクロヘキシルホスフィン(1.000 g, 3.58 mmol)を圧力計を装備した500 mLの高圧系に入れた。この系に25 mLの脱気した第二ブタノールおよびトリエチルアミン(0.250 mL, 1.79 mol)を加えた。水素でパージした後、この系を1.5atmの水素で加圧して、必要に応じ再加圧しながら、80℃まで計20時間加熱する。わずかに褐色の溶液とともに、Ru(H)(H₂)₂Cl(PCy₃)₂であることがわかっている橙色の沈殿が認められる。この装置を室温まで、次いで0℃まで冷却し、この時点でアルゴンでパージした。3-クロロ-3-メチル-1-ブチン(0.600mL, 5.3mmol)を加える。1時間かかって、橙色の沈殿は赤紫色に変化し、この反応物を氷浴から取り出し、さらに一時間攪拌する。脱気したメタノール(25 mL)を加え、紫色の固体を沈殿させ、次いでこれをメタノール(3x10 mL)で洗浄、乾燥し、1.35 g、94.5%のカルベンを得る。

【0074】

選択NMRデータ(CD₂Cl₂): ¹H: δ 19.26 (d, RuCH, J_{HH}=11.7 Hz, 1H), 7.81 (d, RuCHCH, J_{HH}=11.7 Hz, 1H); ³¹P: δ 36.4 (s, RuPCy₃); ¹³C: δ 288.4 (t, RuCH, J_{CP}=9.6 Hz), 146.9 (s), 133.5 (s)。

【0075】

RuCl₂(PiPr₃)₂Cl₂Ru(=CH-CH=CMe₂)の合成-ワンポット法

この方法は、トリシクロヘキシルホスフィンの代わりにトリイソプロピルホスフィン(0.573 g, 3.58 mmol)を用いる以外は、RuCl₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CMe₂)の合成のワンポット法と同じである。この場合、中間生成物Ru(H)(H₂)₂Cl(PiPr₃)₂は可溶性であり、赤褐色の溶液が得られ、次いでこれを冷却し、これに3-クロロ-3-メチル-1-ブチンを加える。この反応はかなり激しく、直ちにガスを発生し、深紫色の沈殿が認められる。30分間攪拌した後、この固体を前記のように単離して1.85 g、92.5%のカルベンを得る。選択NMRデータ(CD₂Cl₂): ¹H: δ 19.38 (d, RuCH, J_{HH}=11 Hz, 1H), 7.95 (d, RuCHCH, J_{HH}=11 Hz, 1H), 2.80 (m, PCH(CH₃)₂, 6H), 1.54 および 1.26 (s, RuCHCHC(CH₃)₂, 3H each), 1.23 (dd, P PCH(CH₃)₂, 36H); ³¹P: δ 45.8 (s, RuPCy₃)。

【0076】

in situで生成した触媒を用いたポリジシクロペンタジエンの合成

Ru₂Cl₂(PCy₃)₂(=CH-CH=CMe₂) (以下にこの実施例ではルテニウムカルベン触媒という)

のin situでの生成は、18 mg(0.025 mmol)の $\text{Ru(H)(Cl)(H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ を、アルゴン下で約0.5-1.0mLのジクロロメタンに溶解させることにより達成される。この溶液を-30℃まで冷却し、この時点で3-クロロ-3-メチル-1-ブチン(3.5 mL、0.030 mmol)を加える。この溶液は直ちに赤紫色に変化し、これを15分間攪拌した後、溶媒を除去すると暗色の油状物質が得られる。固体を所望するのであれば、この溶液を濃縮し、少量(<1 mL)の脱気メタノールを加えて紫色の固体を得ることができ、これを真空中で乾燥させる(濾過なし)。

【0077】

以下で得られる溶液を40℃の油浴中で1時間、さらに100℃のオーブンで少なくとも1時間おいて重合を行う。

方法A:

in situで生成したルテニウムカルベン触媒を25 mLのDCPDに溶解し、ビーカーへ注ぐ。

方法B:

in situで生成したルテニウムカルベン触媒を、40 mgのトリフェニルホスフィンを含む5 mLのDCPDに溶解し、アルゴン下で攪拌する。4時間後、この溶液はかなり粘性を有するようになり、ビーカー中の20 mLのDCPDに加える。

方法C:

in situで生成したルテニウムカルベン触媒を、40 mgのトリフェニルホスフィンを含む1 mLのDCPDに溶解し、アルゴン下で攪拌する。17時間後、この溶液は粘液性の、柔らかいゼラチン様の粘稠度を有し、これを4 mLのDCPDに溶解した後、ビーカー中の20 mLのDCPDに加える。

【0078】

$\text{Ru(COD)(COT) + 2PCy}_3 + \alpha, \alpha\text{-ジクロロトルエン}$

15 mLのトルエン中の Ru(COD)(COT) (0.11 g; 0.33 mmol)及び PCy_3 (0.19 g; 0.67 mmol)溶液に $\alpha, \alpha\text{-ジクロロトルエン}$ (50 mL; 0.39 mmol)を加えた。この反応混合液を室温で2日間攪拌した。得られた深褐色溶液を蒸発させ、残渣をアセトンおよびエタノール(各5 mLで2回)で洗浄して紫色の固体を単離した。この生成物のNMRスペクトルは、化合物 $\text{Ru(=CHPh)Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ と同一であった。収率50%。

【0079】

$\text{Ru(H)}_2(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2 + \text{スチレン} + \text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$

スチレン(5 mL)をペンタン(50 mL)中の $\text{Ru(H)}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ (3.0 g, 4.50 mmol)の懸濁液に加えた。直後に得られる赤色の溶液を1時間攪拌し、次いで $\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ (0.9 mL、8.7 mmol)を加えた。反応混合液を45分間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をアセトンおよびエタノール(各20 mLで2回)で洗浄した。紫色の固体(2.0g, 54%収率)を単離し、そのNMRデータは $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{=CHPh})$ のものと同一であった。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 グラップス, ロバート, エイチ.
アメリカ合衆国 91030 カリフォルニア州, サウス パサデナ, サウス スプルース スト
リート 1700
- (72)発明者 ベルデライン, トマス, アール.
スペイン国 イー41700 セヴィリア, ドス エルマナス 34, シー/オー ホセ デ
エスプロンセダ
- (72)発明者 ブラウン, セス, エス.
アメリカ合衆国 46616 インディアナ州, サウス ベンド, フォレスト アベニュー 85
7
- (72)発明者 ヴィルヘルム, トーマス, イー.
アメリカ合衆国 91101 カリフォルニア州, パサデナ, ノース マディソン アベニュー
ナンバー206 290

審査官 関 美祝

(56)参考文献 国際公開第96/023802 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F	9/50
C07F	15/00
B01J	31/22
B01J	31/24