

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5893646号
(P5893646)

(45) 発行日 平成28年3月23日 (2016. 3. 23)

(24) 登録日 平成28年3月4日 (2016. 3. 4)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 31/22 (2006. 01)
C O 7 F 15/00 (2006. 01)B O 1 J 31/22 Z
C O 7 F 15/00 C S P A

請求項の数 27 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2013-549616 (P2013-549616)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月17日 (2012. 1. 17)
 (65) 公表番号 特表2014-503356 (P2014-503356A)
 (43) 公表日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/021609
 (87) 国際公開番号 W02012/097379
 (87) 国際公開日 平成24年7月19日 (2012. 7. 19)
 審査請求日 平成27年1月7日 (2015. 1. 7)
 (31) 優先権主張番号 61/515, 262
 (32) 優先日 平成23年8月4日 (2011. 8. 4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/432, 849
 (32) 優先日 平成23年1月14日 (2011. 1. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508032284
 カリフォルニア インスティテュート オ
 ブ テクノロジー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 1
 1 2 5, パサデナ, イースト・カリフォル
 ニア・ブールヴァード 1 2 0 0, エムシ
 ー 6-3 2
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 遠藤 浩司
 千葉県千葉市美浜区高洲 4-1 0-2-
 4 1 5

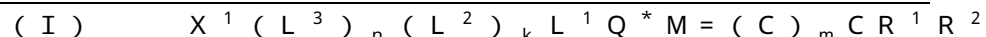
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Z選択的オレフィンメタセシス触媒及びその合成手順

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

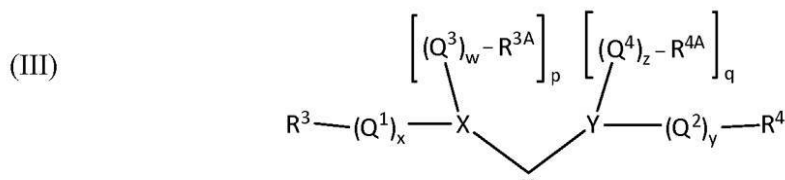
式 (I) の構造を有する C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物：



式中、 X^1 は、任意の陰イオン性配位子であり、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性電子供与性配位子であり、 n 及び k は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、 m は、0、1 又は 2 であり、 M は、第 8 族遷移金属であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基であり、 Q^* は、 L^1 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であり、

 L^1 が、式 (III) の構造を有するカルベン配位子である。

【化 1】



(式中、

X 及び Y は、N、O、S 及び P から選択されたヘテロ原子であり；

Q¹、Q²、Q³ 及び Q⁴ は、それぞれ独立に、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンから選択され；

R³、R^{3A}、R⁴ 及び R^{4A} は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビルから選択され；

p 及び q は、0 又は 1 であるが、X が O 又は S である場合に p は 0 であり、Y が O 又は S である場合に q は 0 であり、X が N 又は P である場合に p は 1 であり、Y が N 又は P である場合に q は 1 であり；

w、x、y 及び z は、それぞれ独立に、0 又は 1 である。）

【請求項 2】

式 (II) の構造を有する、請求項 1 に記載の化合物。

【化 2】



(式中、

M は、第 8 族遷移金属であり；

X¹ は、任意の陰イオン性配位子であり；

L² は、中性電子配位子であって、任意選択で R² に結合していてもよく；

L³ は、中性電子供与性配位子であり；

R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基であり、R² は、任意選択で R¹ 及び / 又は L² に結合していてもよく；

Q^{*} は、L¹ 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であり；

n 及び k は、それぞれ独立に、0 又は 1 であるが、L³ は存在してもしなくてもよく；

m は、0、1 又は 2 である。）

【請求項 3】

X¹、Q^{*}、L¹、L²、L³、R¹ 及び R² のいずれか 2 つ以上が、一緒に、1 つ又は複数の環状基を形成する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

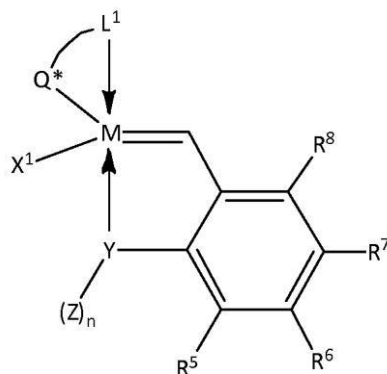
X¹、Q^{*}、L¹、L²、L³、R¹ 及び R² のいずれか 1 つ又は複数が、担体に付着している、請求項 2 又は請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

式 (VII) の構造を有する、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【化 3】

(VIII)



10

(式中、

 M 、 L^1 及び Q^* は、前に定義されている通りであり； X^1 は、任意の陰イオン性配位子であり； Y は、 N 、 O 、 S 及び P から選択されるヘテロ原子であり；

R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロ原子含有アルケニル、ヘテロアルケニル、ヘテロアリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、カルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アミノスルホニル、モノアルキルアミノスルホニル、ジアルキルアミノスルホニル、アルキルスルホニル、ニトリル、ニトロ、アルキルスルフィニル、トリハロアルキル、ペルフルオロアルキル、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、ニトラート、シアノ、イソシアナート、ヒドロキシル、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ハロゲン置換アミド、トリフルオロアミド、スルフィド、ジスルフィド、スルホナート、カルバマート、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスファート、又はボラートから成る群から選択され、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の任意の組合せは、結合して、1 個又は複数の環状基を形成することができ；

20

n は、1 又は 2 であるが、 Y が二価のヘテロ原子である O 又は S である場合に、 n は 1 であり、 Y が三価のヘテロ原子である N 又は P である場合に、 n は 2 であり；

30

Z は、水素、アルキル、アリール、官能化されたアルキル、又は官能化されたアリールから選択され、官能基（単数又は複数）は、それぞれ独立に、以下の基：アルコキシ、アリールオキシ、ハロゲン、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、ニトラート、シアノ、イソシアナート、ヒドロキシル、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、トリフルオロアミド、スルフィド、ジスルフィド、カルバマート、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスファート又はボラート；メチル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ネオペンチル、ベンジル、フェニル及びトリメチルシリルの 1 つ又は複数であってもよく；且つ、 X^1 、 Q^* 、 L^1 、 Y 、 Z 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の任意の組合せ（単数）又は組合せ（複数）は、担体に結合していてもよい。）

【請求項 6】

40

M が、 Q^* の炭素原子に直接結合している、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

M が、 Ru 又は Os である、請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 8】

X^1 が、ハロゲン化物、ニトラート、アルキル、アリール、アルコキシ、アルキルカルボキシラート、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボキシラート、アシル、アシルオキシ、アルキルスルホナート、アリールスルホナート、アルキルスルファニル、アリールスルファニル、アルキルスルフィニル又はアリールスルフィニルから選択される、請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の化合物。

50

【請求項 9】

X¹ が、カルボキシラート、ニトラート、フェノキシド、ハロゲン化物、スルホキシド又はニトリットから選択される、請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 10】

Q^{*} が、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、又は置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンから選択される、請求項 1 から 9 までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 11】

Q^{*} が、アルキレン、置換されたアルキレン、ヘテロ原子含有アルキレン、置換されたヘテロ原子含有アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ヘテロ原子含有シクロアルキレン、置換されたヘテロ原子含有シクロアルキレン、アリール、置換されたアリール、ヘテロ原子含有アリール、又は置換されたヘテロ原子含有アリールから選択される、請求項 10 に記載の化合物。

10

【請求項 12】

Q^{*} が、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、アリール、又は置換されたアリールから選択される、請求項 10 に記載の化合物。

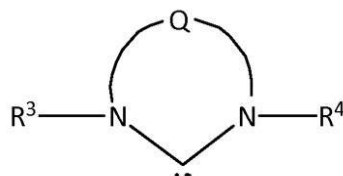
【請求項 13】

L¹ が式 (V) の構造を有するカルベン配位子であるように、R^{3A} 及び R^{4A} が結合して環状基を形成する、請求項 1 に記載の化合物。

【化 4】

20

(V)



(式中、

Q は、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、又は置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンから選択され、Q 内の隣接する原子上の 2 つ以上の置換基が、結合して、さらなる環状構造を形成してもよく；

30

R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビルから選択される。)

【請求項 14】

R³ 及び R⁴ が、それぞれ独立に、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、ヘテロ原子含有シクロアルキル、置換されたヘテロ原子含有シクロアルキル、アリール、置換されたアリール、ヘテロ原子含有アリール、又は置換されたヘテロ原子含有アリールから選択される、請求項 1 又は請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

40

R³ が、シクロアルキル又は置換されたシクロアルキル基であり、R⁴ が、置換されたアリール基である、請求項 1 又は請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 16】

R³ が、アダマンチル若しくは置換されたアダマンチル基、又は置換された C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル基である、請求項 15 に記載の化合物。

【請求項 17】

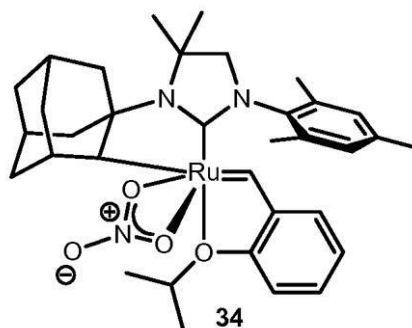
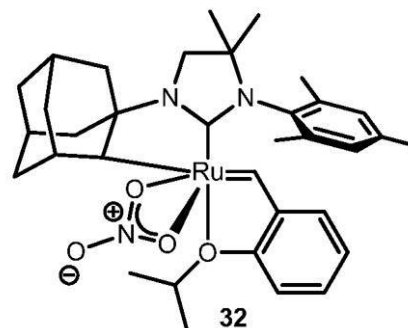
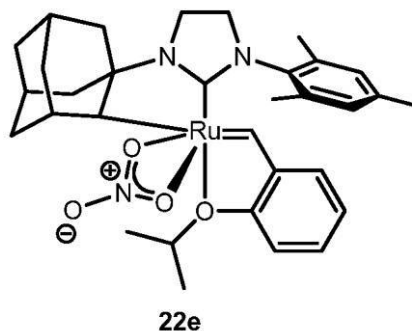
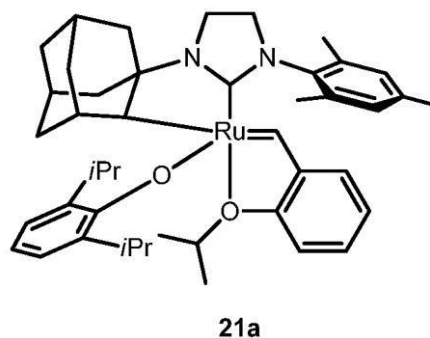
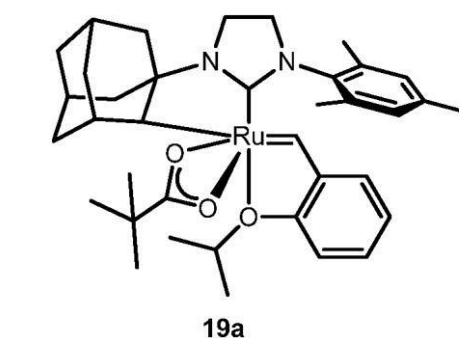
R⁴ が、双方のオルト環位が置換されている、置換されたアリール基である、請求項 16 に記載の化合物。

【請求項 18】

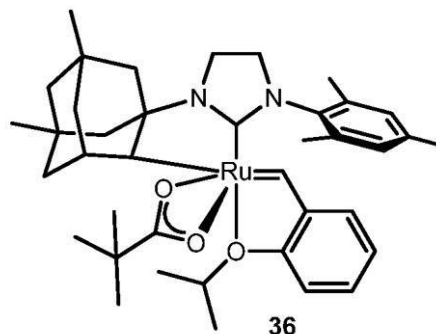
以下から選択される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の化合物。

50

【化 5】



又は



【請求項 19】

C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物を作製する方法であって、

式 $M^1 X^2$ (式中、 M^1 は、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛又はタリウムから選択され、 X^2 は、カルボキシレート陰イオンである) のカルボキシレート化合物を、

式 $(X^1)_2 (L^3)_n (L^2)_k L^1 M = (C)_m C R^1 R^2$ (式中、 X^1 は、任意の陰イオン性配位子であり、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性電子供与性配位子であり、 n 及び k は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、 m は、0、1 又は 2 であり、 M は、第 8 族遷移金属であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基から選択される) のオレフィンメタセシス触媒と

と、
 M 及び L^1 が二電子陰イオン性供与性架橋分子 Q^* によって一緒に結合されており、且つ X^2 陰イオン性配位子を含有する C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物が生成されるように、 X^2 陰イオンを X^1 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で接触させることを含む、上記方法。

【請求項 20】

M が、 Q^* の炭素原子に直接結合される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

M^1 が、銀又はナトリウムである、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 2 2】

カルボキシラートが、式 R-COO-M^1 (式中、R は、独立して、水素、 $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル、置換された $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル、 $\text{C}_{3\sim 12}$ シクロアルキル、置換された $\text{C}_{3\sim 12}$ シクロアルキル、アリール、又は置換されたアリールから選択され、少なくとも 1 つの R は、水素ではない) のものである、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 3】

R が、独立して、水素、 $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル又はアリールから選択される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

R が、 t -ブチル、 PhMe_2C 、 Ph_2MeC 又は Ph_3C から選択される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 5】

C-H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物を、
式 M^2X^3 (式中、 M^2 は陽イオンであり、 X^3 は陰イオンである) の陰イオン性配位子交換化合物と、
 X^3 陰イオンを X^2 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で、
接触させることをさらに含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 6】

M^2 が、水素、アンモニウム、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛又はタリウムから選択され、 X^3 が、ハロゲン、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリールオキシ、スルホナート、ホスファート又はニトラートから選択される、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

触媒化合物が、請求項 1 から 1 8 までのいずれか一項に記載の化合物である、請求項 1 9 から 2 6 までのいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、それぞれが参照のため本明細書に組み込まれる、2011年1月14日出願の米国仮出願番号 61/432,849 (CIT-5776-P)、2011年1月18日出願の米国仮出願番号 61/433,949 (CIT-5776-P2)、及び2011年8月4日出願の米国仮出願番号 61/515,262 (CIT-5776-P3) に基づく優先権の利益を主張する。

【0002】

本発明は、一般に、C-H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物、斯かる化合物の調製、並びにオレフィン及びオレフィン化合物のメタセシスにおける斯かる触媒の使用、より詳細には、Z 選択的オレフィンメタセシス反応における斯かる触媒の使用に関する。本発明は、触媒作用、有機合成、高分子化学、並びに工業用ファインケミカルズ化学の化学の分野で、有用性がある。

連邦の支援についての特記

【0003】

米国政府は、国立衛生研究所によって授与された補助金番号 5R01GM031332-27、及び全米科学財団によって授与された補助金番号 CHE-1048404 に従って、本発明において一定の権利を有する。

【背景技術】

【0004】

1950年代におけるその発見以来、オレフィンメタセシスは、炭素-炭素二重結合形成の貴重な合成方法として浮上してきた。特に、有機合成及び高分子合成への応用における最近のその進歩は、主に、詳細に明らかにされた触媒の開発による。過去10年間にわ

10

20

30

40

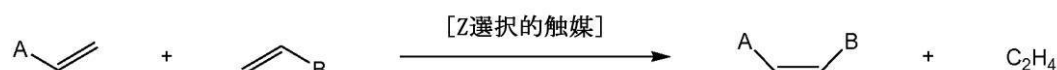
50

たる、触媒の効率を向上させようとする試みの中で、最も魅力的な未研究分野の1つが、立体制御されたオレフィン生成物の選択的な合成であった。一般に認められているそれらの平衡反応機構に由来して、触媒の大半は、オレフィンの、熱力学的に有利なE異性体を、より高い割合で生成物中にもたらす。オレフィンメタセシスのこの基本的な性質のために、その応用は、天然物の合成を含むいくつかの反応に限定される。したがって、オレフィン生成物のZ異性体を選択的にもたらす触媒は、付加価値のある生成物への新しい便利な経路を開くことが期待される。特に、オレフィンのクロスメタセシス(CM)におけるZ選択的触媒の使用は、有機化学において、卓越した手法として有望である。斯かるCMの最も単純な事例では、2つの異なる末端オレフィン分子が、1つの新しい内部cis-オレフィン分子、及び1つのエチレン分子を、選択的に生成する(スキーム1)。

10

【化1】

スキーム1



【0005】

オレフィンメタセシス触媒の最も重要な種類の1つが、ルテニウム触媒(図1)(1~4)によって表されるルテニウム系アルキリデン錯体である。触媒作用におけるその効率の高さ、及び各種官能基に対する寛容性の高さのために、これらは、学術及び工業分野の双方で、最も広範に使用されている。典型的なルテニウム触媒は、CM及び他のオレフィンメタセシス反応において、Z異性体よりE異性体を多くもたらすことが知られている(Chatterjee, A. K., Choi, T.-L., Sanders, D. P., Grubbs, R. H., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11360を参照されたい)。

20

【0006】

Bielawskiらは、非環式のジアミノカルベン配位子(5)を有するルテニウム触媒が、アリルベンゼンとcis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテンとのCMにおいて、高い転換率(~75%)で、そのE異性体とZ異性体とがほぼ1:1の比にあるクロスカップリングした生成物を供与したと報告した(Rosen, E. L., Sung, D. H., Chen, Z., Lynch, V. M., Bielawski, C. W., Organometallics 2010, 29, 250を参照されたい)。Grubbsらは、商業的に入手可能な試薬から容易に調製された、かさ高いスルホナート配位子が置換した第2世代触媒(6)により、同じCM反応において、きわめて高い転換率(~90%)で、E異性体/Z異性体=2.9である生成物がもたらされたことも明示した(Teo, P., Grubbs, R. H., Organometallics 2010, 29, 6045を参照されたい)。元のルテニウム触媒と比べると、これらの触媒は、生成物のZ異性体を、はるかに多くもたらしたが、しかし、それらのZ選択性は、精密に立体制御された反応のためには、依然として満足のいくものではなかった。他方、Hoveyda及びSchrockによって最近開発された、モリブデン系又はタングステン系の触媒のいくつかは、末端オレフィンのメタセシスホモカップリングにおけるそれらのZ選択性において卓越している(Jiang, A. J., Zhao, Y., Schrock, R. R., Hoveyda, A. H., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7962を参照されたい)。ある具体的な事例では、アリーロキシドで置換した、かさ高いタングステン触媒(7)は、Z異性体が95%である、1-ヘキサンのホモカップリングされた生成物を供与した。その優良なZ選択性にもかかわらず、モリブデン及びタングステンのアルキリデン触媒は、それらの合成ステップがかなり多く、また一般に求められる反応条件が厳しいため、普通の有機合成におけるそれらの使用はいくぶん制限されてしまう。

30

40

【0007】

現在の触媒の上述した欠点を克服するために、新たな、高度にZ選択的なルテニウム系触媒が求められている。一般の使用のために、特に製造業では、それらは、各種官能基及

50

び反応媒質中の不純物に対して寛容であるべきだけでなく、普通の試薬から、単純な反応ステップで、容易に合成されるものであるべきである。オレフィンメタセシス触媒の調製における進歩は達成されたものの、向上したZ選択性を提供する触媒を含め、改良された触媒への当技術分野における必要性が、引き続き存在している。

【発明の概要】

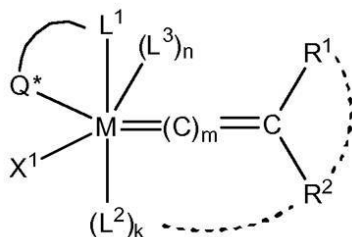
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上述した懸念の1つ又は複数に対処することに関するものであり、一実施形態では、第8族遷移金属錯体、並びに金属中心M、中性電子供与性配位子 L^1 及び二電子陰イオン性供与性架橋部分 Q^* から形成されているキレート配位子構造から成る、C-H

10

【化2】



20

式中、Mは、第8族遷移金属（例えばRu又はOs）であり； X^1 は、任意の陰イオン性配位子（例えば、ハロゲン、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリールオキシ、スルホナート、ホスファート又はニトラート）であり； L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性二電子配位子であって、 L^2 は、 R^2 に結合していてもよく； R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び官能基から選択され、 R^1 は、 R^2 及び/又は L^2 に結合していてもよく； Q^* は、二電子陰イオン性供与性架橋部分（例えば、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリールオキシ又はスルホナートなど）であり；n及びkは、それぞれ独立に、0又は1であるが、 L^3 は存在してもしなくてもよく；mは、0、1又は2である。

30

【0009】

これらの錯体は、第8族金属（M）、アルキリデン部分（ $C=C R^1 R^2$ ）、陰イオン性配位子（ X^1 ）、2つ又は3つの中性配位子（ L^1 、 L^2 及び L^3 ）、並びに L^1 及びMに結合してキレート構造を形成している二電子陰イオン性供与性架橋部分（ Q^* ）を含む。他の既知の活性ルテニウム触媒（例えば典型的なグラブス触媒、図1の1～4）についてと同様、本発明のこれらの第8族金属系アルキリデン触媒は、各種官能基及び反応媒質中の不純物に対して本質的に寛容である。有利には、本発明のC-H活性化触媒化合物は、Z選択オレフィンメタセシス反応を触媒するために使用することができる。

【0010】

40

本発明のキレート化触媒化合物を合成するために、以下の合成手順が利用できる（スキーム2）。最初のステップで、触媒錯体を $M^1 X^2$ と接触させることによって、第2世代型グラブス錯体の2つの陰イオン性配位子（ X^1 ）は、他の陰イオン性配位子（ X^2 ）によって置換される。NH₂配位子（ R^3 ）の置換基での分子内C-H結合活性化及びその後の酸（ $H X^2$ ）の遊離が、本発明のキレート化触媒をもたらす。スキーム3に示すように、キレート化触媒の陰イオン性配位子（ X^1 ）は、相当するルイス塩基との反応によって、別の陰イオン性配位子（ X^2 ）により置換され得る。例えば、本発明の一態様では、ニトラート（ NO_3^- ）基の X^2 配位子を、別の X^1 の陰イオン性配位子の代わりに添加すると、オレフィンメタセシス反応を触媒することにおいて一定の改善を示す本発明の触媒が提供されることが、今般見出された。

50

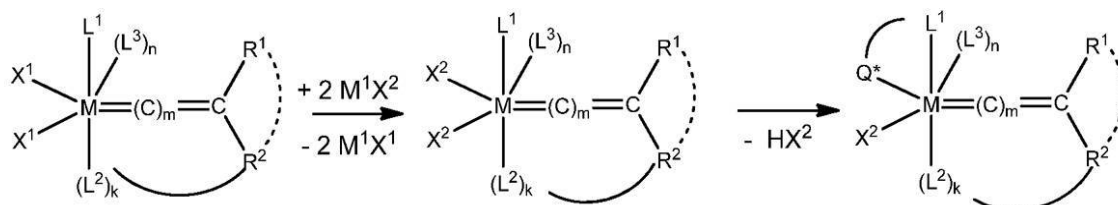
【 0 0 1 1 】

スキーム 2 におけるキレート化触媒の前駆体になり得る第 2 世代グラブス触媒の多くが、現在、商業的に入手可能であることが留意されるべきである。さらに、陰イオン性配位子交換 ($M^1 X^2$) に使用される試薬も、ほとんどが商業的に入手可能であるか、又は単純な反応ステップ (単数又は複数) により容易に調製される。この手順において、 X^1 と X^2 とは異なる。好ましくは、 $M^1 X^1$ は、反応媒質中で、 $M^1 X^2$ より低い溶解性を有する。

【 化 3 】

スキーム 2. 一般的合成手順

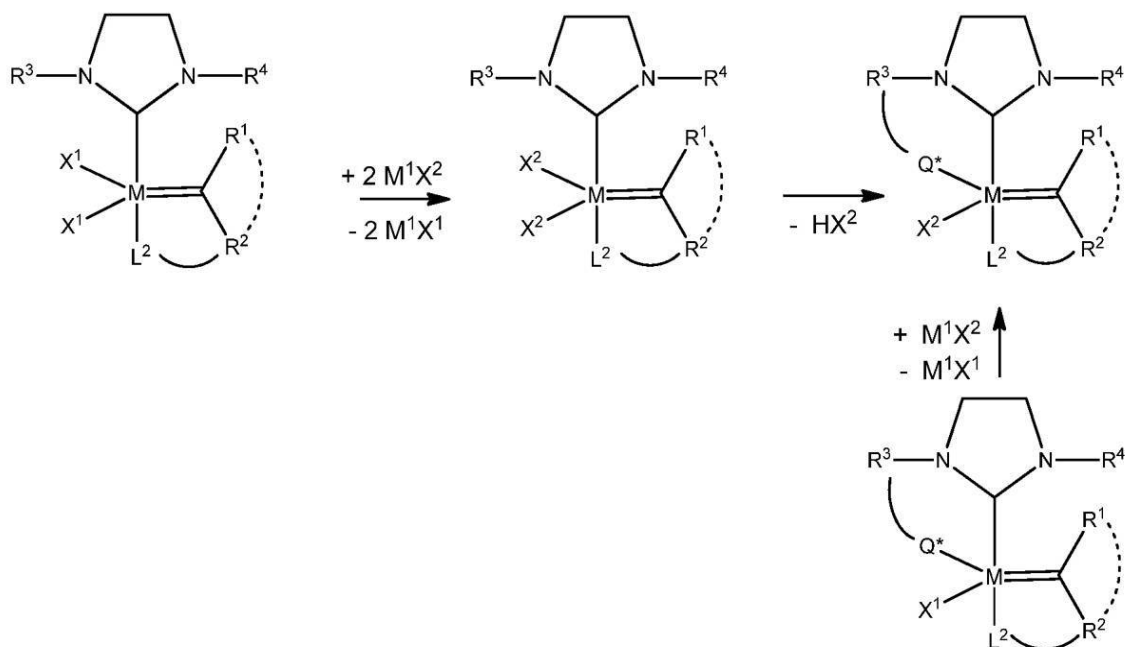
10



【 化 4 】

スキーム 3. 合成手順

20



30

40

式中、スキーム 2 及び 3 のそれぞれにおいて、M は、第 8 族遷移金属 (例えば Ru 又は Os) であり； M^1 は、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛又はタリウムなどの金属であり； X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、任意の陰イオン性配位子 (例えば、ハロゲン、アルキル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アリールオキシ、スルホナート、ホスファート又はニトラート) であり； L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性二電子配位子であり、 L^2 は、 R^2 に結合していてもよく； R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び官能基から選択され、 R^1 は、 R^2 及び / 又は L^2 に結合していてもよく； Q^* は、二電子陰イオン性供与性架橋部

50

分（例えば、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリールオキシ、又はスルホナートなど）であり； n 及び k は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 L^3 は存在してもしなくてもよく； m は、0、1又は2である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】選択された典型的なグラブス触媒の図である。

【0013】

【図2】報告されているいくつかのオレフィンメタセシス触媒の図である。

【0014】

【図3】本発明のZ選択的オレフィンメタセシス触媒化合物の一般構造の図である。

10

【0015】

【図4】実施例に記載されている錯体7aのX線結晶構造の図である。

【0016】

【図5】実施例に記載されている錯体7bのX線結晶構造の図である。

【0017】

【図6】実施例に記載されている錯体11のX線結晶構造の図である。

【0018】

【図7】実施例に記載されている錯体18aのX線結晶構造の図である。

【0019】

【図8】実施例に記載されている錯体18bのX線結晶構造の図である。

20

【0020】

【図9】実施例に記載されている錯体18cのX線結晶構造の図である。

【0021】

【図10】実施例に記載されている錯体19aのX線結晶構造の図である。

【0022】

【図11】実施例に記載されている錯体21aのX線結晶構造の図である。

【0023】

【図12】実施例に記載されている錯体22aのX線結晶構造の図である。

【0024】

【図13】実施例に記載されている錯体24dのX線結晶構造の図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0025】

用語及び定義

別段の指定がない限り、本発明は、特定の、反応物、置換基、触媒、反応条件などに限定されるものではなく、これらは、多様であってもよい。また、本明細書で使われる用語は、特定の実施形態のみを説明することを目的としており、限定しているものと解釈されるべきではないことも、理解されるべきである。

【0026】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用する場合、単数形の「a」、「an」及び「the」は、文脈が明らかに他のことを述べていない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば、「1つの - オレフィン」という言及は、単一の - オレフィン、並びに2つ以上のオレフィンの組合せ又は混合物も含み、「1つの置換基」という言及は、単一の置換基、並びに2つ以上の置換基も包含する、などである。

40

【0027】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用する場合、用語「例えば」、「事例では」、「など」又は「含む」は、より一般的な主題を一層明確にする例を紹介することを意味する。別段の指定がない限り、これらの例は、本発明を理解する助けとしてのみ提供されるものであって、いかなる方法であれ限定していることを意味するものではない。

【0028】

本明細書及びこの後の特許請求の範囲において、多くの用語への言及がなされることに

50

なり、それらは以下の意味を有していると定義される。

【 0 0 2 9 】

用語「アルキル」は、本明細書で使用する場合、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、オクチル、デシルなどの、1個から約24個の炭素原子、好ましくは1個から約12個の炭素原子を典型的に含有しているが必ず含有していなくてもよい、直鎖の、分枝鎖の又は環状の飽和炭化水素基、及びシクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基を指す。一般に、再び必ずではなくてもよいが、アルキル基は、本明細書では、1個から約12個の炭素原子を含有する。用語「低級アルキル」は、1個から6個の炭素原子のアルキル基を意図し、特定の用語「シクロアルキル」は、4個から8個、好ましくは5個から7個の炭素原子を典型的に有する環状のアルキル基を意図する。用語「置換されたアルキル」は、1個又は複数の置換基で置換されたアルキルを指し、用語「ヘテロ原子含有アルキル」及び「ヘテロアルキル」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子で置き換えられたアルキルを指す。別段の指定がない限り、用語「アルキル」及び「低級アルキル」は、それぞれ、直鎖の、分枝鎖の、環状の、置換されていない、置換された、及び/又はヘテロ原子含有アルキル及び低級アルキルを含む。

10

【 0 0 3 0 】

用語「アルキレン」は、本明細書で使用する場合、二官能性の、直鎖の、分枝鎖の又は環状のアルキル基を指し、その「アルキル」は、上で定義した通りである。

【 0 0 3 1 】

20

用語「アルケニル」は、本明細書で使用する場合、エテニル、n - プロピニル、イソプロピニル、n - ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、エイコセニル、テトラコセニルなどの、少なくとも1つの二重結合を含有する2個から約24個の炭素原子の、直鎖の、分枝鎖の又は環状の炭化水素基を指す。本明細書で好ましいアルケニル基は、2個から約12個の炭素原子を含有する。用語「低級アルケニル」は、2個から6個の炭素原子のアルケニル基を意図し、特定の用語「シクロアルケニル」は、好ましくは5個から8個の炭素原子を有する環状のアルケニル基を意図する。用語「置換されたアルケニル」は、1個又は複数の置換基で置換されたアルケニルを指し、用語「ヘテロ原子含有アルケニル」及び「ヘテロアルケニル」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられたアルケニル基を指す。別段の指定がない限り、用語「アルケニル」及び「低級アルケニル」は、それぞれ、直鎖の、分枝鎖の、環状の、置換されていない、置換された、及び/又はヘテロ原子含有アルケニル及び低級アルケニルを含む。

30

【 0 0 3 2 】

用語「アルケニレン」は、本明細書で使用する場合、二官能性の、直鎖の、分枝鎖の又は環状のアルケニル基を指し、その「アルケニル」は、上で定義した通りである。

【 0 0 3 3 】

用語「アルキニル」は、本明細書で使用する場合、エチニル、n - プロピニルなどの、少なくとも1つの三重結合を含有している、2個から約24個の炭素原子の、直鎖の又は分枝鎖の炭化水素基を指す。本明細書で好ましいアルキニル基は、2個から約12個の炭素原子を含有する。用語「低級アルキニル」は、2個から6個の炭素原子のアルキニル基を意図する。用語「置換されたアルキニル」は、1個又は複数の置換基で置換されたアルキニルを指し、用語「ヘテロ原子含有アルキニル」及び「ヘテロアルキニル」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられたアルキニルを指す。別段の指定がない限り、用語「アルキニル」及び「低級アルキニル」は、それぞれ、直鎖の、分枝の、置換されていない、置換された、及び/又はヘテロ原子含有アルキニル及び低級アルキニルを含む。

40

【 0 0 3 4 】

用語「アルコキシ」は、本明細書で使用する場合、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意図し、即ち「アルコキシ」基は、- O - アルキルと表されてもよ

50

く、そのアルキルは、上に定義した通りである。「低級アルコキシ」基は、1個から6個の炭素原子を含有しているアルコキシ基を意図する。類似のものとして、「アルケニルオキシ」及び「低級アルケニルオキシ」は、それぞれ、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルケニル及び低級アルケニル基を指し、「アルキニルオキシ」及び「低級アルキニルオキシ」は、それぞれ、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルキニル及び低級アルキニル基を指す。

【0035】

用語「アリール」は、本明細書で使用する場合、且つ別段の指定がない限り、単一の芳香環、又は直接的に結合されて若しくは（異なる芳香環がメチレン又はエチレン部分などの一般の基に結合されるように）間接的に結合されて一緒になった複数の芳香環を含有している芳香族置換基を指す。好ましいアリール基は、5個から24個の炭素原子を含有し、特に好ましいアリール基は、5個から14個の炭素原子を含有する。例示的なアリール基は、1つの芳香環、又は2つの一緒になった若しくは結合された芳香環を含有し、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ベンゾフェノンなどである。「置換されたアリール」は、1個又は複数の置換基で置換されたアリール部分を指し、用語「ヘテロ原子含有アリール」及び「ヘテロアリール」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられたアリール置換基を指し、以下にさらに詳しく説明されることとする。

【0036】

用語「アリールオキシ」は、本明細書で使用する場合、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアリール基を指し、その「アリール」は、上に定義した通りである。「アリールオキシ」基は、-O-アリールと表されてもよく、式中、アリールは、上に定義した通りである。好ましいアリールオキシ基は、5個から24個の炭素原子を含有し、特に好ましいアリールオキシ基は、5個から14個の炭素原子を含有する。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、o-ハロ-フェノキシ、m-ハロ-フェノキシ、p-ハロ-フェノキシ、o-メトキシ-フェノキシ、m-メトキシ-フェノキシ、p-メトキシ-フェノキシ、2,4-ジメトキシ-フェノキシ、3,4,5-トリメトキシ-フェノキシなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0037】

用語「アルカリル」は、アルキル置換基を有するアリール基を指し、用語「アラルキル」は、アリール置換基を有するアルキル基を指し、その「アリール」及び「アルキル」は、上に定義した通りである。好ましいアルカリル及びアラルキル基は、6個から24個の炭素原子を含有し、特に好ましいアルカリル及びアラルキル基は、6個から16個の炭素原子を含有する。アルカリル基は、例えば、p-メチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、p-シクロヘキシフェニル、2,7-ジメチルナフチル、7-シクロオクチルナフチル、3-エチル-シクロペンタ-1,4-ジエンなどを含む。アラルキル基の例には、ベンジル、2-フェニル-エチル、3-フェニル-プロピル、4-フェニル-ブチル、5-フェニル-ペンチル、4-フェニルシクロヘキシル、4-ベンジルシクロヘキシル、4-フェニルシクロヘキシルメチル、4-ベンジルシクロヘキシルメチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。用語「アルカリルオキシ」及び「アラルキルオキシ」は、式-O-R（式中、Rは、今、定義された通り、それぞれ、アルカリル又はアラルキルである）の置換基を指す。

【0038】

用語「アシル」は、式-(CO)-アルキル、-(CO)-アリール、又は-(CO)-アラルキルの置換基を指し、用語「アシルオキシ」は、式-O(CO)-アルキル、-O(CO)-アリール、又は-O(CO)-アラルキルの置換基を指し、式中、「アルキル」、「アリール」、及び「アラルキル」は、上に定義した通りである。

【0039】

用語「環状の」及び「環」は、置換されていていなくてもよい及び/又はヘテロ原子を含有していていなくてもよい、単環式、二環式又は多環式であってもよい脂環式又は

10

20

30

40

50

芳香族基を指す。用語「脂環式」は、芳香族環状部分とは対照的に脂肪族環状部分を指す従来の意味で使用され、単環式、二環式又は多環式であってもよい。

【 0 0 4 0 】

用語「ハロ」及び「ハロゲン」は、クロロ、ブロモ、フルオロ又はヨード置換基を指す従来の意味で使用される。

【 0 0 4 1 】

「ヒドロカルビル」は、1個から約30個の炭素原子、好ましくは1個から約24個の炭素原子、最も好ましくは1個から約12個の炭素原子を含有している一価のヒドロカルビル基を指し、アルキル基、アルケニル基、アリール基などの、直鎖の、分枝鎖の、環状の、置換された、及び置換されていない化学種を含む。用語「低級ヒドロカルビル」は、10
1個から6個の炭素原子、好ましくは1個から4個の炭素原子のヒドロカルビル基を意図し、用語「ヒドロカルビレン」は、1個から約30個の炭素原子、好ましくは1個から約24個の炭素原子、最も好ましくは1個から約12個の炭素原子を含有している二価のヒドロカルビル部分を意図し、直鎖の、分枝鎖の、環状の、置換された、及び置換されていない化学種を含む。用語「低級ヒドロカルビレン」は、1個から6個の炭素原子のヒドロカルビレン基を意図する。「置換されたヒドロカルビル」は、1個又は複数の置換基で置換されたヒドロカルビルを指し、用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」及び「ヘテロヒドロカルビル」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられたヒドロカルビルを指す。同様に、「置換されたヒドロカルビレン」は、1個又は複数の置換基で置換されたヒドロカルビレンを指し、用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン」及び
20「ヘテロヒドロカルビレン」は、その中で少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられたヒドロカルビレンを指す。別段の指定がない限り、用語「ヒドロカルビル」及び「ヒドロカルビレン」は、それぞれ、置換された及び/又はヘテロ原子を含有している、ヒドロカルビル及びヒドロカルビレン部分を含むと解釈されるべきである。

【 0 0 4 2 】

「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル基」などにおける用語「ヘテロ原子含有」は、その中で1個又は複数の炭素原子が、炭素以外の原子、例えば、窒素、酸素、硫黄、リン又はケイ素、典型的には窒素、酸素又は硫黄で置き換えられた炭化水素分子又はヒドロカルビル分子断片を指す。同様に、用語「ヘテロアルキル」は、ヘテロ原子を含有しているアルキル置換基を指し、用語「複素環式」は、ヘテロ原子を含有している環状の置換基を指し、
30用語「ヘテロアリール」及び「ヘテロ芳香族」は、それぞれ、ヘテロ原子を含有している「アリール」及び「芳香族」置換基を指す、などである。「複素環式」の基又は化合物は、芳香族であってもなくてもよいことに留意すべきであり、「複素環」は、上に、用語「アリール」に関して説明したように、単環式、二環式又は多環式であってもよいことにさらに留意すべきである。ヘテロアルキル基の例には、アルコキシアリール、アルキルスルファニルで置換されたアルキル、N-アルキル化されたアミノアルキルなどが挙げられる。ヘテロアリール置換基の例には、ピロリル、ピロリジニル、ピリジニル、キノリニル、インドリル、ピリミジニル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリルなどが挙げられ、ヘテロ原子含有脂環式基の例は、ピロリジノ、モルホリノ、ピペラジノ、
40ピペリジノなどである。

【 0 0 4 3 】

「置換されたヒドロカルビル」、「置換されたアルキル」、「置換されたアリール」などにおける「置換された」によって、前述の定義のいくつかの中で触れた通り、ヒドロカルビル、アルキル、アリール又は他の部分において、炭素（又は他の）原子に結合した少なくとも1個の水素原子が、1個又は複数の非水素置換基で置き換えられたことが意味される。斯かる置換基の例には、本明細書で「F_n」と称される官能基が挙げられ、ハロ、ヒドロキシル、スルフヒドリル、C₁ ~ C₂₄ アルコキシ、C₂ ~ C₂₄ アルケニルオキシ、C₂ ~ C₂₄ アルキニルオキシ、C₅ ~ C₂₄ アリールオキシ、C₆ ~ C₂₄ アラルキルオキシ、C₆ ~ C₂₄ アルカリルオキシ、アシル（C₂ ~ C₂₄ アルキルカルボニル（
-CO-アルキル）及びC₆ ~ C₂₄ アリールカルボニル（-CO-アリール）を含む）
50

、アシルオキシ(- O - アシル ; $C_2 \sim C_{24}$ アルキルカルボニルオキシ(- O - CO - アルキル))及び $C_6 \sim C_{24}$ アリールカルボニルオキシ(- O - CO - アリール)を含む)、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル(- CO) - O - アルキル)、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシカルボニル(- (CO) - O - アリール)、ハロカルボニル(- CO) - X、式中、Xはハロである)、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルカルボナト(- O - (CO) - O - アルキル)、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールカルボナト(- O - (CO) - O - アリール)、カルボキシ(- COOH)、カルボキシラト(- COO⁻)、カルバモイル(- (CO) - NH₂)、モノ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたカルバモイル(- (CO) - NH($C_1 \sim C_{24}$ アルキル))、ジ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたカルバモイル(- (CO) - N($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)₂)、モノ - ($C_1 \sim C_{24}$ ハロアルキル)で置換されたカルバモイル(- (CO) - NH($C_1 \sim C_{24}$ アルキル))、ジ - ($C_1 \sim C_{24}$ ハロアルキル)で置換されたカルバモイル(- (CO) - N($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)₂)、モノ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたカルバモイル(- (CO) - NH - アリール)、ジ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたカルバモイル(- (CO) - N($C_5 \sim C_{24}$ アリール)₂)、ジ - N - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)、N - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたカルバモイル、チオカルバモイル(- (CS) - NH₂)、モノ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたチオカルバモイル(- (CO) - NH($C_1 \sim C_{24}$ アルキル))、ジ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたチオカルバモイル(- (CO) - N($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)₂)、モノ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたチオカルバモイル(- (CO) - NH - アリール)、ジ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたチオカルバモイル(- (CO) - N($C_5 \sim C_{24}$ アリール)₂)、ジ - N - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)、N - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたチオカルバモイル、カルバミド(- NH - (CO) - NH₂)、シアノ(- C = N)、シアナト(- O - C = N)、チオシアナト(- S - C = N)、ホルミル(- (CO) - H)、チオホルミル(- (CS) - H)、アミノ(- NH₂)、モノ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたアミノ、ジ - ($C_1 \sim C_{24}$ アルキル)で置換されたアミノ、モノ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたアミノ、ジ - ($C_5 \sim C_{24}$ アリール)で置換されたアミノ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルアミド(- NH - (CO) - アルキル)、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールアミド(- NH - (CO) - アリール)、イミノ(- CR = NH、式中、R = 水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルイミノ(- CR = N(アルキル)、式中、R = 水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど)、アリールイミノ(- CR = N(アリール)、式中、R = 水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど)、ニトロ(- NO₂)、ニトロソ(- NO)、スルホ(- SO₂ - OH)、スルホナト(- SO₂ - O⁻)、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルスルファニル(- S - アルキル、「アルキルチオ」とも称される)、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルファニル(- S - アリール、「アリールチオ」とも称される)、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルスルフィニル(- (SO) - アルキル)、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルフィニル(- (SO) - アリール)、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルスルホニル(- SO₂ - アルキル)、 $C_1 \sim C_{24}$ モノアルキルアミノスルホニル - SO₂ - N(H)アルキル)、 $C_1 \sim C_{24}$ ジアルキルアミノスルホニル - SO₂ - N(アルキル)₂、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルホニル(- SO₂ - アリール)、ボリル(- BH₂)、ボロノ(- B(OH)₂)、ボロナート(- B(OR)₂、式中、Rはアルキル又は他のヒドロカルビル)、ホスホノ(- P(O)(OH)₂)、ホスホナート(- P(O)(O⁻)₂)、ホスフィナート(- P(O)(O⁻))、ホスホ(- PO₂)、及びホスフィノ(- PH₂) ; 並びにヒドロカルビル部分 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル(好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル)、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル(好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、より好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルケニル)、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル(好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、より好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルキニル)、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール(好ましくは $C_5 \sim C_{14}$ アリール)、 $C_6 \sim C$

10

20

30

40

50

_{2 4} アルカリル（好ましくは $C_6 \sim C_{16}$ アルカリル）、及び $C_6 \sim C_{24}$ アラルキル（好ましくは $C_6 \sim C_{16}$ アラルキル）などであるが、これらに限定されない。

【0044】

「官能化されたヒドロカルビル」、「官能化されたアルキル」、「官能化されたオレフィン」、「官能化された環状オレフィン」などにおける「官能化された」によって、ヒドロカルビル、アルキル、オレフィン、環状オレフィン又は他の部分において、炭素（又は他の）原子に結合した少なくとも1個の水素原子が、本明細書で上に説明したものなどの1個又は複数の官能基で置き換えられたことが意味される。用語「官能基」は、本明細書で説明されている使用に好適な任意の官能種を含むと意味される。特に、本明細書で使用する場合、官能基は、基質の表面上で、対応する官能基と反応する又は結合する能力を必ずしも有していない。

10

【0045】

さらに、前述した官能基は、特定の基が許す場合、1個又は複数の追加の官能基で、又は上に特定して列挙したものなどの1個又は複数のヒドロカルビル部分で、さらに置換される。類似のものとして、上述したヒドロカルビル部分は、1個又は複数の追加の官能基で、又は上に具体的に列挙したものなどの追加のヒドロカルビル部分でさらに置換される。

【0046】

「任意選択の」又は「任意選択で」は、続いて説明される状況が、起きることも起きないこともあり、その説明が、状況が起きる場合及び起きない場合を含んでいることを意味する。例えば「任意選択で置換された」というフレーズは、非水素置換基が、所与の原子上に存在することもしないこともあり、したがって、この説明は、非水素置換基が存在する構造、及び非水素置換基が存在しない構造を含んでいる。

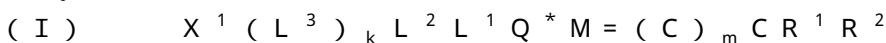
20

触媒錯体

【0047】

一般に、本発明の触媒錯体は、第8族金属（M）、アルキリデン部分（ $=CR^1R^2$ ）又はより一般に（ $= (C)_m CR^1R^2$ ）、陰イオン性配位子（ X^1 ）、2つ又は3つの中性配位子（ L^1 、 L^2 及び L^3 ）、並びに L^1 及び M に結合してキレート構造を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分（ Q^* ）を含む。好適な触媒は、式（I）を一般に有する。

30



【0048】

式中、 X^1 は、任意の陰イオン性配位子であり、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性電子供与性配位子であり、 k は、0 又は 1 であり、 m は、0、1 又は 2 であり、 Q^* は、 L^1 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であり、M は、第8族遷移金属であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基である。

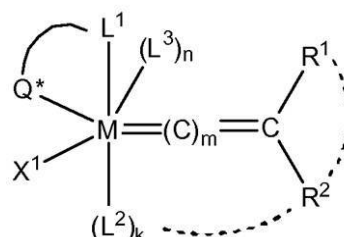
【0049】

オレフィンメタセシス触媒錯体は、好ましくは式（II）の構造を有する第8族遷移金属錯体である。

40

【化5】

(II)



50

式中、

Mは、第8族遷移金属であり；

L^1 、 L^2 及び L^3 は、中性電子供与性配位子であり；

Q^* は、 L^1 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であって、 L^1 及び M と一緒に1個又は複数の環状基を形成することができ；

n は、0 又は 1 であるが、 L^3 は存在してもしなくてもよく；

m は、0、1 又は 2 であり；k は、0 又は 1 であり；

X^1 は、陰イオン性配位子であり；

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び官能基から選択され、 X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 及び R^2 のいずれか2つ以上は、一緒になって1個又は複数の環状基を形成することができ、さらに、 X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 及び R^2 のいずれか1つ又は複数は、担体に付着していてもよい。式(II)で示すように、 L^2 は、 R^1 又は R^2 に任意選択で結合していてもよく、 R^1 は、 R^2 に任意選択で結合していてもよい。

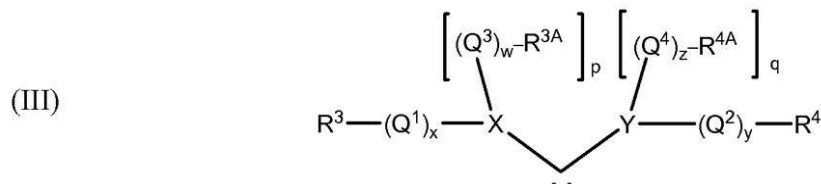
【0050】

好ましい触媒は、第8族遷移金属として、Ru 又は Os を含有し、Ru が特に好ましい。

【0051】

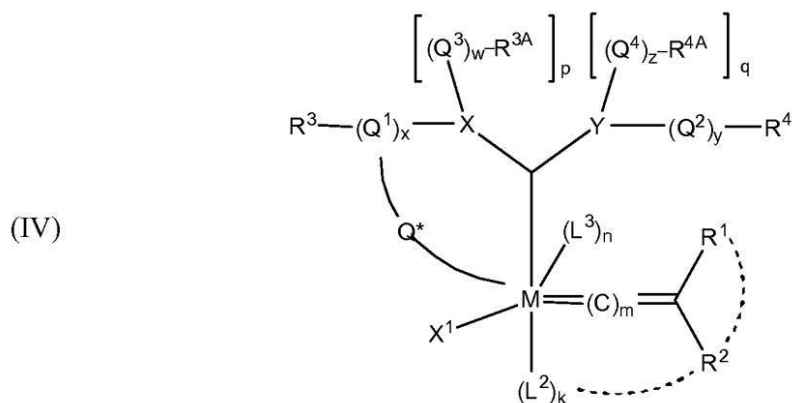
式(II)による触媒は、好都合にも、特定の構造的特徴によって説明することができる。第2世代グラブス型触媒として一般に呼ばれる触媒の第1グループにおいて、式(III)における L^1 は、式(III)の構造を有するカルベン配位子であり、

【化6】



その結果、錯体は、式(IV)の構造を有することがあり、

【化7】



式中、M、m、n、 X^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 及び R^2 は、触媒の第1グループについて定義された通りであり、残りの置換基は、以下の通りである。

【0052】

X 及び Y は、典型的に N、O、S 及び P から選択されるヘテロ原子である。O 及び S が二価であるため、X が O 又は S である場合、n は必然的にゼロであり、Y が O 又は S である場合、q は必然的にゼロであり、且つ k はゼロ又は 1 である。しかし、X が N 又は P で

ある場合、 p は 1 であり、 Y が N 又は P である場合、 q は 1 である。ある種の実施形態では、 X 及び Y の双方が、 N である。

【0053】

Q^* は、 L^1 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であり、ヒドロカルビレン（置換された及び／又はヘテロ原子を含有しているアルキレンなどの、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンを含む）、又は $-(CO)-$ であってもよく、 w 、 x 、 y 及び z は、それぞれ独立に、ゼロ又は 1 であり、各リンカーが任意選択であることを意味している。それらに限定されるものではないが、一態様では、 Q^* は、炭素 - 金属結合により、 Q^1 から M に結合してもよい。

10

【0054】

Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 は、リンカー、例えば、ヒドロカルビレン（置換された及び／又はヘテロ原子を含有しているアルキレンなどの、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンを含む）、又は $-(CO)-$ であり、 w 、 x 、 y 及び z は、それぞれ独立に、ゼロ又は 1 であり、各リンカーが任意選択であることを意味している。それらに限定されるものではないが、一態様では、 Q^1 は、炭素 - 金属結合を介して、 Q^* により、 M に結合していてもよい。 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 内の、隣接する原子における 2 個以上の置換基もまた、結合してさらなる環状基を形成してもよい。

【0055】

R^3 、 R^{3A} 、 R^4 及び R^{4A} は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、置換されたヒドロカルビル（例えば、置換された、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子を含有している、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、置換されていてヘテロ原子を含有している、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、及び官能基から選択される。

20

30

【0056】

X^1 は、陰イオン性配位子であり、後述するように、一緒に結合して、典型的にはあるが必ずではなく、五員環から八員環の環状基を形成していてもよい。典型的に、 X^1 は、水素、ハロゲン化物、ニトラート、又は以下の基： $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボキシラート、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールカルボキシラート、 $C_2 \sim C_{24}$ アシル、 $C_2 \sim C_{24}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホナート、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルホナート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルファニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルファニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル、又は $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルフィニルの 1 つである。 X^1 は、任意選択で、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボキシラート、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールカルボキシラート、及びハロゲン化物から選択される 1 つ又は複数の部分で置換されていてよく、ハロゲン化物は、今度はハロゲン化部分を除いて、ハロゲン化物、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボキシラート、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、及びフェニルから選択される 1 個又は複数の基でさらに置換されていてよい。いくつかの実施形態では、 X^1 は、ベンゾアート、ピバレート、 $C_2 \sim C_6$ アシル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim$

40

50

C₆ アルキル、フェノキシ、C₁ ~ C₆ アルコキシ、C₁ ~ C₆ アルキルスルファニル、アリール、又はC₁ ~ C₆ アルキルスルホニルである。さらに具体的には、X¹ は、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CH₃CH₂CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO₂、(CH₃)₂CHCO₂、(CF₃)₂(CH₃)CO₂、(CF₃)(CH₃)₂CO₂、ベンゾアート、ナフチラート、トシラート、メシラート又はトリフルオロメタンスルホナートであってもよい。1つ又は複数の好ましい実施形態では、X¹ は、ニトラート(NO₃⁻)である。

【0057】

R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル（例えば、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリル、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなど）、置換されたヒドロカルビル（例えば、置換された、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリル、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなど）、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子を含有している、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリル、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなど）、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、置換されていてヘテロ原子を含有している、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリル、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなど）、及び官能基から選択される。R¹ 及び R² はまた、結合して、脂肪族又は芳香族であってもよい環状基を形成してもよく、置換基及び/又はヘテロ原子を含有してもよい。一般に、斯かる環状基は、4個から12個、好ましくは5個、6個、7個又は8個の環原子を含有することになる。

【0058】

特定の触媒では、R¹ は、水素であり、R² は、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル及びC₅ ~ C₂₄ アリールから、より好ましくは、C₁ ~ C₆ アルキル、C₂ ~ C₆ アルケニル及びC₅ ~ C₁₄ アリールから選択される。より一層好ましくは、R² は、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ アルコキシ及びフェニルから選択される1つ又は複数の部分で任意選択で置換された、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル又はt-ブチルである。最も好ましくは、R² は、メチル、エチル、クロロ、プロモ、ヨード、フルオロ、ニトロ、ジメチルアミノ、メチル、メトキシ及びフェニルから選択される1つ又は複数の部分で置換された、フェニル又はビニルである。より特定すれば、R² は、フェニル又は -C=C(CH₃)₂ であってもよい。

【0059】

X¹、Q^{*}、L¹、L²、L³、R¹ 及び R² のいずれか2つ以上（通常は2つ、3つ又は4つ）は、例えば Grubbs の米国特許第 5,312,940 号で開示されたように、一緒になって、二座配位子又は多座配位子などの環状基を形成することができる。X¹、Q^{*}、L¹、L²、L³、R¹ 及び R² のいずれかが結合されて環状基を形成する場合、これらの環状基は、4個から12個、好ましくは4個、5個、6個、7個若しくは8個の原子を含有していてもよく、又は2つ若しくは3つの斯かる環を含んでいてもよく、これらは、一緒になっていても結合していてもよい。

【0060】

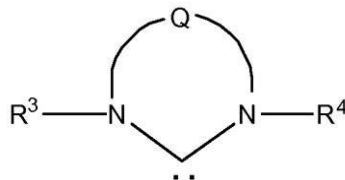
さらに、X¹、Q^{*}、L¹、L²、L³、R¹、R²、R³、R^{3A}、R⁴ 及び R^{4A} のいずれかの2つ以上は、一緒になって環状基を形成してもよい。

【0061】

好ましくは、カルベン配位子が式(V)の構造を有するように、R^{3A} 及び R^{4A} は結合されて環状基を形成する。

【化 8】

(V)



式中、 R^3 及び R^4 は、上に定義されており、好ましくは、 R^3 は脂環式であり、 R^4 は芳香族である。

【0062】

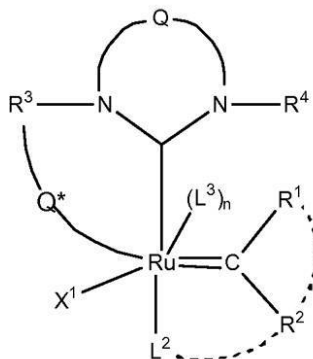
Q は、リンカーであり、典型的にはヒドロカルビレンのリンカーであり、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンのリンカーを含み、式中、Q 内の隣接する原子における 2 つ以上の置換基が、結合してさらなる環状構造を形成してもよく、それは、同様に置換されて、2 個から約 5 個の環状基の、縮合された多環状構造を提供してもよい。Q は、ここでも必ず必要ということではないが、多くの場合、二原子結合又は三原子結合である。

【0063】

M がルテニウムである場合、錯体は、式 (VI) の構造を有する。

【化 9】

(VI)



【0064】

より特定の実施形態では、Q は、 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 又は $-CR^{11}=CR^{13}-$ 、好ましくは $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ (式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、及び官能基から選択される) の構造を有する二原子結合である。好適な官能基の例には、カルボキシル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{14}$ アリール、ヒドロキシル、スルフヒドリル、ホルミル及びハロゲン化物から選択される 1 つ又は複数の部分で、任意選択で置換されている。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、好ましくは、それぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル、置換された $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル、フェニル、及び置換されたフェニルから選択される。代替法として、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の任意の 2 つは、一緒に結合して、置換された又は置換されていない、飽和した又は飽和していない環構造、例えば、 $C_4 \sim C_{12}$ 脂環式基又は C_5 若しくは C_6 アリール基を形成してもよく、これは、それ自体が、例えば、結合した又は一緒になった脂環式基若しくは芳香族基で又は他の置換基で置換されてもよい。さらなる一態様では、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の任意の 1 つ又は複数の、1

10

20

30

40

50

つ又は複数のリンカーを含む。

【0065】

さらなる特定の態様では、 R^3 及び R^4 は、アルキル又はアリアルであってもよく、それぞれ独立に、アルキル、アリアル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、アルキニル、及びハロ若しくはハロゲン含有基から選択されてもよい。より詳細には、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{14}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、又はハロゲン化物から選択されてもよい。好適なアルキル基には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、オクチル、デシルなどが挙げられ；好適なシクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ピネニル、テルペン及びテルペノイド誘導体などが挙げられ；好適なアルケニル基には、エテニル、 n -プロペニル、イソプロペニル、 n -ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、エイコセニル、テトラコセニルなどが挙げられ；好適なアルキニル基には、エチニル、 n -プロピニルなどが挙げられるが、それらに限定されない。

【0066】

R^3 及び R^4 が芳香族である場合、それぞれは、独立に、1つ又は2つの芳香環から成ることができ、それらは置換されていてもいなくてもよく、例えば、 R^3 及び R^4 は、フェニル、置換されたフェニル、ビフェニル、置換されたビフェニルなどであってもよい。特定の一実施形態では、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換されていないフェニル、又は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボキシラート、置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、置換された $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリアル、置換された $C_5 \sim C_{24}$ アリアル、 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリアル、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリル若しくはハロゲン化物から選択された3個までの置換基で置換されたフェニルである。好ましくは、存在する任意の置換基は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{14}$ アリアル、置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリアル又はハロゲン化物である。より詳細には、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボキシラート、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{14}$ アリアル、置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリアル又はハロゲン化物で置換されていてもよい。例として、 R^3 及び R^4 は、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボネニル、ピネニル、テルペン及びテルペノイド誘導体、メシチル、ジイソプロピルフェニルから選択され、又はより一般に、1個、2個若しくは3個の $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、又はそれらの組合せで置換されたシクロアルキルから選択される。

【0067】

式(II)の構造を有する触媒の別のグループでは、 M 、 m 、 n 、 X^1 、 Q^* 、 R^1 及び R^2 は、触媒の第1グループについて定義された通りであり、 L^1 は、触媒の第1及び第2グループについて説明したもののいずれかなどの強く配位している中性電子供与性配位子であり、 L^2 及び L^3 は、任意に置換された複素環基の形態にある弱く配位している中性電子供与性配位子である。ここでも、 n は、ゼロ又は1であるが、 L^3 は存在してもしなくてもよい。一般に、触媒の第3グループでは、 L^2 及び L^3 は、1個から4個、好ましくは1個から3個、最も好ましくは1個から2個のヘテロ原子を含有している、任意選択で置換された五員環若しくは六員環の単環基であり、又は2個から5個の斯かる五員環若しくは六員環の単環基から成る、任意選択で置換された二環式又は多環式構造である。複素環基が置換されている場合、配位しているヘテロ原子において置換されるべきではなく、複素環基中の任意の1つの環状部分は、3個を超える置換基では一般に置換されないことになる。

【0068】

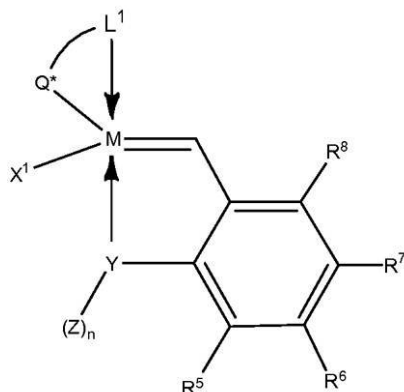
触媒のこのグループについて、 L^2 及び L^3 の例には、窒素、硫黄、酸素、又はそれらの混合物を含有している複素環が挙げられるが、それらに限定されない。

【0069】

式中、Yが金属に配位されている錯体は、触媒の他のグループの例であり、一般に「グラブス - ホベイダ」触媒と呼ばれる。グラブス - ホベイダのメタセシス活性金属カルベン触媒は、式VIIIIによって説明され得る。

【化10】

(VIII)



10

式中、

Mは、第8族遷移金属であり、特にRu又はOs、とりわけ特にRuであり；

X¹及びL¹は、本明細書で前に定義されている通りであり；

Q*は、L¹とMとの間に炭素 - 金属結合を形成する、L¹とMとの間の二電子陰イオン性供与性架橋部分であり；

20

Yは、N、O、S及びPから選択されるヘテロ原子であって、好ましくはYは、O又はNであり；

【0070】

R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれが、独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロ原子含有アルケニル、ヘテロアルケニル、ヘテロアリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、カルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アミノスルホニル、モノアルキルアミノスルホニル、ジアルキルアミノスルホニル、アルキルスルホニル、ニトリル、ニトロ、アルキルスルフィニル、トリハロアルキル、ペルフルオロアルキル、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、ニトラート、シアノ、イソシアナート、ヒドロキシル、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ハロゲン置換アミド、トリフルオロアミド、スルフィド、ジスルフィド、スルホナート、カルバマート、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスファート、又はボラートから成る群から選択され、式中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸の任意の組合せは、結合して1個又は複数の環状基を形成することができ；nは、1又は2であるが、二価のヘテロ原子であるO又はSについてはnが1であって、三価のヘテロ原子であるN又はPについてはnが2であり；

30

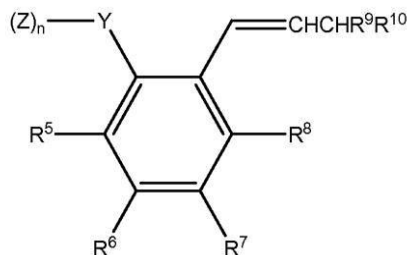
【0071】

Zは、水素、アルキル、アリール、官能化されたアルキル、官能化されたアリールから選択され、そこで、官能基（単数又は複数）は、それぞれ独立に、以下の基：アルコキシ、アリールオキシ、ハロゲン、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、ニトラート、シアノ、イソシアナート、ヒドロキシル、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、トリフルオロアミド、スルフィド、ジスルフィド、カルバマート、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスファート、又はボラート；メチル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、ベンジル、フェニル、及びトリメチルシリルの1つ又は複数であってもよく；且つ、式中、X¹、Q*、L¹、Y、Z、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸の任意の組合せ（単数）又は組合せ（複数）は、担体に結合している。一般に、本発明で有用なグラブス - ホベイダ錯体は、式IXのキレートアルキリデン部分を含有している。

40

【化 1 1】

(IX)



式中、Y、n、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、本明細書で前に定義されている通りであり；

【0072】

R⁹及びR¹⁰は、それぞれが、独立に、水素、又はアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル若しくはC₁～C₂₀トリアルキルシリルから選択される置換基の群から選択され、それぞれの置換基の群は、置換されている又は置換されていない。

【0073】

本発明に好適なグラブス - ホベイダ配位子を含む錯体において、L¹、X¹、X²及びMは、触媒の他のグループのいずれかについて説明されたものである。好適なキレートのカルベン及びカルベン前駆体は、P ed e r s o n ら（米国特許第7,026,495号、第6,620,955号）、及びH o v e y d a ら（米国特許第6,921,735号、国際公開第0214376号）によって、さらに説明されている。

【0074】

上述した式（I I）の構造を有する触媒に加えて、他の遷移金属カルベン錯体には、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【0075】

形態上+2の酸化状態にあり、電子計数が16であり、五角形に配位されており、一般式（V I I I）（式中、Q^{*}は、Mとの炭素 - 金属結合を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分である）のものである、金属中心を含有している中性のルテニウム又はオスミウム金属カルベン錯体；

【0076】

形態上+2の酸化状態にあり、電子計数が18であり、六角形に配位されており、一般式（I X）（式中、Q^{*}は、Mとの炭素 - 金属結合を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分である）のものである、金属中心を含有している中性のルテニウム又はオスミウム金属カルベン錯体；

【0077】

形態上+2の酸化状態にあり、電子計数が16であり、五角形に配位されており、一般式（X）（式中、Q^{*}は、Mとの炭素 - 金属結合を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分である）のものである、金属中心を含有している陽イオン性のルテニウム又はオスミウム金属カルベン錯体；

【0078】

形態上+2の酸化状態にあり、電子計数が18であり、四角形に配位されており、一般式（X I）（式中、L²は、六電子中性アレーン供与体であり、Q^{*}は、Mとの炭素 - 金属結合を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分である）のものである、金属中心を含有している陽イオン性のルテニウム又はオスミウム金属カルベン錯体；及び

【0079】

形態上+2の酸化状態にあり、電子計数が14であり、四角形に配位されており、一般式（X I I）（式中、Q^{*}は、Mとの炭素 - 金属結合を形成する二電子陰イオン性供与性架橋部分であり、アルキリデン分子は、形態上の正電荷を有する）のものである、金属中

10

20

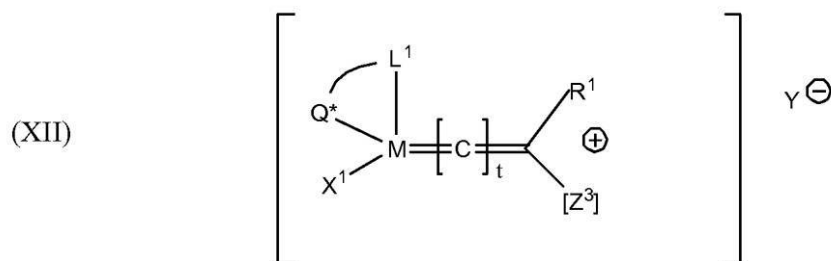
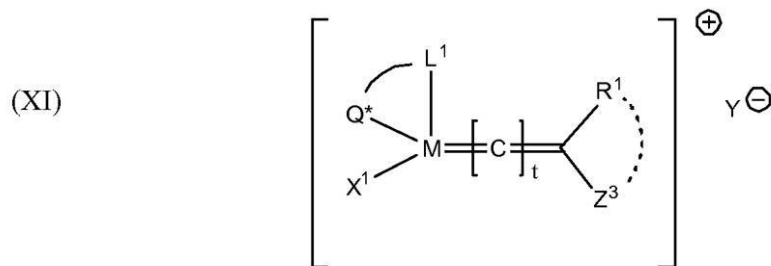
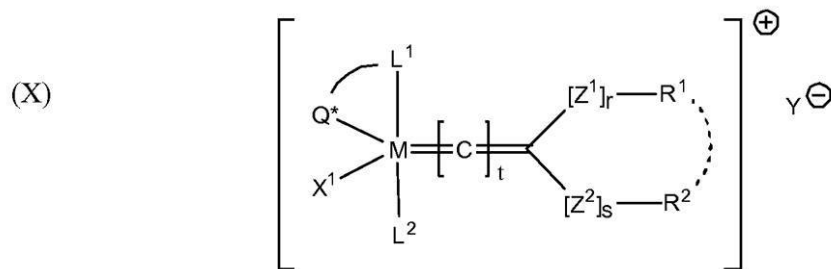
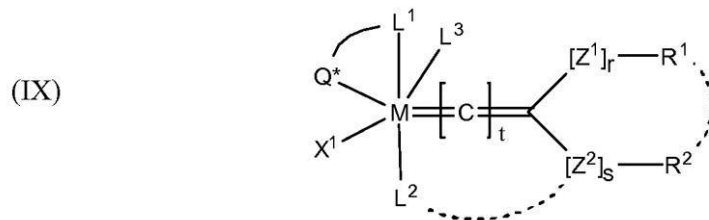
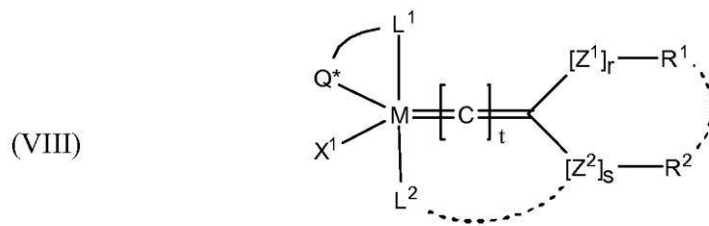
30

40

50

心を含む陽イオン性のルテニウム又はオスミウム金属カルベン錯体。

【化 1 2】



【 0 0 8 0 】

式中、 X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 n 、 L^3 、 R^1 及び R^2 は、前に定義されている触媒の 4 グループのいずれかについて定義されている通りであり； r 及び s は、それぞれ独立にゼロ又は 1 であり； t は、ゼロから 5 の範囲内の整数であり； Y は、任意の非配位の陰イオン（例えばハロゲン化物イオン、 BF_4^- など）であり、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 NR^2- 、 $-PR^2-$ 、 $-P(=O)R^2-$ 、 $-P(OR^2)-$ 、 $-P(=O)(OR^2)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$

10

20

30

40

50

、 $-OC(=O)O-$ 、 $-S(=O)-$ 及び $-S(=O)_2-$ から選択され、 Z^3 は、 $-P(R^2)_3^+$ 、又は $-N(R^2)_3^+$ などの任意の陽イオン性部分であり； X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 n 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^1 及び R^2 の任意の2つ以上は、一緒になって環状基、例えば多座配位子を形成してもよく、 X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 n 、 L^3 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 R^1 及び R^2 のいずれか1つ又は複数は、リンカー部分経由で担体に付着していてもよい。

【0081】

上述したように、本発明の触媒化合物は、説明したスキーム2及び3の一般手順を用いて調製してもよい。一実施形態では、例えば、 $C-H$ 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物は、式 M^1X^2 （式中、 M^1 は、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛、又はタリウムから選択され、 X^2 は、カルボキシラート陰イオンである）のカルボキシラート化合物を、式 $(X^1)_2(L^3)_n(L^2)_kL^1M=(C)_mCR^1R^2$ （式中、前に説明した通り、 X^1 は、任意の陰イオン配位子であり、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、任意の中性電子供与性配位子であり、 n 及び k は、それぞれ独立に、0又は1であり、 m は0、1又は2であり、 M は、第8族遷移金属であり、 R^1 及び R^2 は、アルキリデン置換基である）のオレフィンメタセシス触媒と接触させることによって調製してもよい。斯かる $C-H$ 活性化反応は、 M 及び L^1 が、原子数5個、6個又は7個の環サイズを有する $M-Q^*-L^1$ キレート配位子環構造において二電子陰イオン性架橋分子 Q^* によって一緒に結合されており、且つ X^2 陰イオン性配位子を含有する、 $C-H$ 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物が生成されるように、 X^2 陰イオンを X^1 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で、実施してもよい。典型的には、 M は、 $M-Q^*-L^1$ キレート配位子環構造において、 Q^* の炭素原子に直接結合される。

【0082】

特定の実施形態では、 M^1 は、銀又はナトリウムであり、カルボキシラートは、式 $(R)_3COOM^1$ （式中、 R は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、置換された $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、アリール、又は置換されたアリールから選択され、少なくとも1つの R は、水素ではない）のものであってもよい。 R 基は、とりわけ特に、それぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又はアリールから選択されてもよく、例えばそこでは、 $(R)_3$ 基は、一緒になって、 t -ブチル、 $PhMe_2C$ 、 Ph_2MeC 又は Ph_3C を形成する。

【0083】

斯かる $C-H$ 活性化触媒化合物を作製する方法は、陰イオン性配位子の交換反応などの追加のステップをさらに含んでもよい。例えば、 $C-H$ 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物が、原子数5個、6個又は7個の環サイズを有する $M-Q^*-L^1$ キレート配位子環構造、及び X^3 陰イオン性配位子を含有するように、 X^3 陰イオンを、 X^2 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で、 $C-H$ 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物を、式 M^2X^3 （式中、 M^2 は陽イオンであり、 X^3 は陰イオンである）の陰イオン性配位子交換化合物と接触させてもよい。

【0084】

必ずしも M^2 及び X^3 を限定するものではないが、典型的には、 M^2 は、水素、アンモニウム、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛又はタリウムから選択してもよく、 X^3 は、ハロゲン、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリーロキシ、スルホナート、ホスファート又はニトラートから選択してもよい。

【0085】

特定の実施形態に関連付けて本発明を説明してきたが、上の説明並びにこの後の実施例は、本発明の範囲を例示することを意図しており、それを限定することを意図しているのではないことが理解されるべきである。本発明の範囲内の他の態様、利点及び変更は、当業者には明らかとなろう。

10

20

30

40

50

実験

【0086】

以下の実施例において、使用する数に関しては正確さを確保しようと努めている（例えば、量、温度など）が、いくつかの実験的誤差及び偏差が考慮されるべきである。別段の指定がない限り、温度は で示し、圧力は大気圧又はその近傍である。

【0087】

以下の実施例は、本明細書に記載の本発明が限定されているものではないと考えられるべきであり、むしろ、本発明の触媒化合物、それらの調製に使用されてもよい方法、及び本発明の触媒を使用する方法の典型的な実施例として提示されるものである。

一般情報 - 材料及び方法

【0088】

雰囲気：全ての反応は、別段の指定がない限り、標準シュレンク技術を用いて、アルゴン雰囲気下、乾式ガラス器具中で実施したか、又は窒素雰囲気下、真空雰囲気グローブボックス中で実施した。

【0089】

溶媒：全ての溶媒は、溶剤精製カラムを通過させることによって精製し、前に説明したように、アルゴンでさらに脱気した（Pangborn, A. B., Giardello, M. A., Grubbs, R. H., Rosen, R. K., Timmers, F. J., Organometallics 1996, 15, 1518）。空気敏感な化合物用のNMR溶媒を、 CaH_2 上で乾燥し、乾式シュレンクフラスコ中へ真空転送し又は蒸留し、その後、アルゴンで脱気した。

【0090】

材料：別段の指定がない限り、商業的に入手可能な試薬を、受け取ったそのままで使用した。オレフィンメタセシス反応の基質を、アルゴンで脱気し、使用前に中性アルミナのプラグ（Brockmann I）に通した。

【0091】

器具の使用：標準NMR分光実験を、Varian Inova 300 MHz分光計で実施し、一方、速度実験を、AutoXプローブを備えたVarian 500 MHz分光計で実施した。VarianのChempack 4のソフトウェアからの実験及びパルスシーケンスを使用した。化学シフトは、内部標準として残留溶媒ピークを使用して Me_4Si からダウンフィールドしたppmで報告した。スペクトルを、MestReNova Ver. 7を使用して分析し処理した。ガスクロマトグラフィーのデータを、DB-Wax Polyethylene Glycolキャピラリーカラムを備えたAgilent 6850 FIDガスクロマトグラフ（J&W Scientific）を使用して得た。高分解能質量分析（HRMS）データを、特定されたところを除いては、FAB+イオン化を使用するJEOL MSRoute質量分析装置において得た。

【実施例】

【0092】

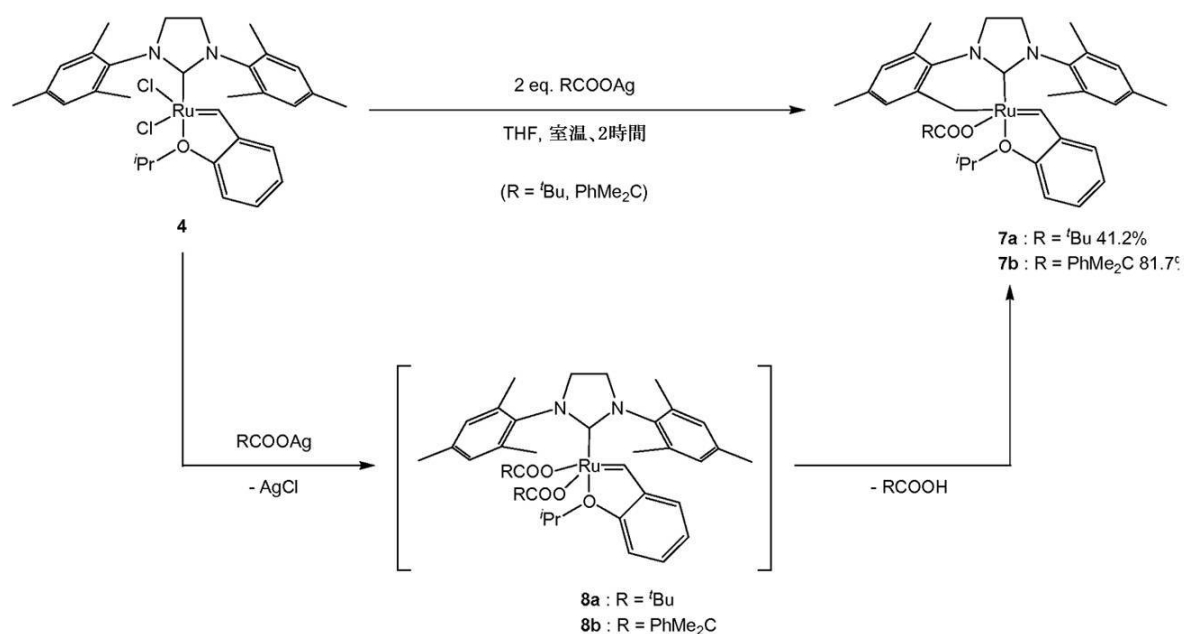
（例1）

Ru錯体4からのC-H活性化触媒錯体の調製

$(\text{H}_2\text{IMes})\text{RuCl}_2[=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ (4)と、2等量の RCOOAg ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, PhMe_2C)とを、室温で反応させ、金属環状化合物錯体 $\{[2-(\text{CH}_2)-4,6-\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_2)](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)-(\text{Mes})\}\text{Ru}(\text{OCOR})[=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ (7a), PhMe_2C (7b))を、空気安定な暗緑色の固体として、良好な収率で得た（スキーム4）。この反応において、二置換された錯体(8)も、早い反応時間において観察した。次いで、NHC配位子中のメシチル基のメチル基のC-H結合活性化、及び対応するカルボン酸の形成により、7が供与された。7a及び7bの分子構造は、X線結晶解析によって確認した。図4及び5に示す通り、7a及び7bの双方は、ルテニウム及びNHC配位子を含有している六員環キレートを有している。

【化 1 3】

スキーム4



10

【 0 0 9 3】

錯体 7 a についての典型的な特性化データは、以下の通りである。

20

【化 1 4】

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm 15.91 (s, 1H), 7.15-7.11 (m, 2H), 7.06 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.73-6.70 (m, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.68 (sep, *J* = 6.4 Hz, 1H), 3.87-3.83 (m, 1H), 3.45-3.38 (m, 2H), 3.29 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 3.21-3.15 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.17 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.48 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 1.26 (s, 9H), 1.16 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ/ppm 280.8, 223.6, 186.6, 154.6, 144.7, 142.7, 142.3, 139.7, 138.4, 137.7, 136.8, 134.5, 130.9, 130.7, 128.8, 128.1, 128.0, 126.9, 123.6, 123.1, 112.7, 54.1, 50.3, 39.5, 28.5, 22.2, 21.7, 21.4, 21.3, 19.9, 18.7, 18.6, 17.9. HRMS (FAB⁺): 計算値: 656.2552, 実測値: 656.2548.

30

(例 2)

Ru 錯体 9 からの C - H 活性化触媒錯体の調製

40

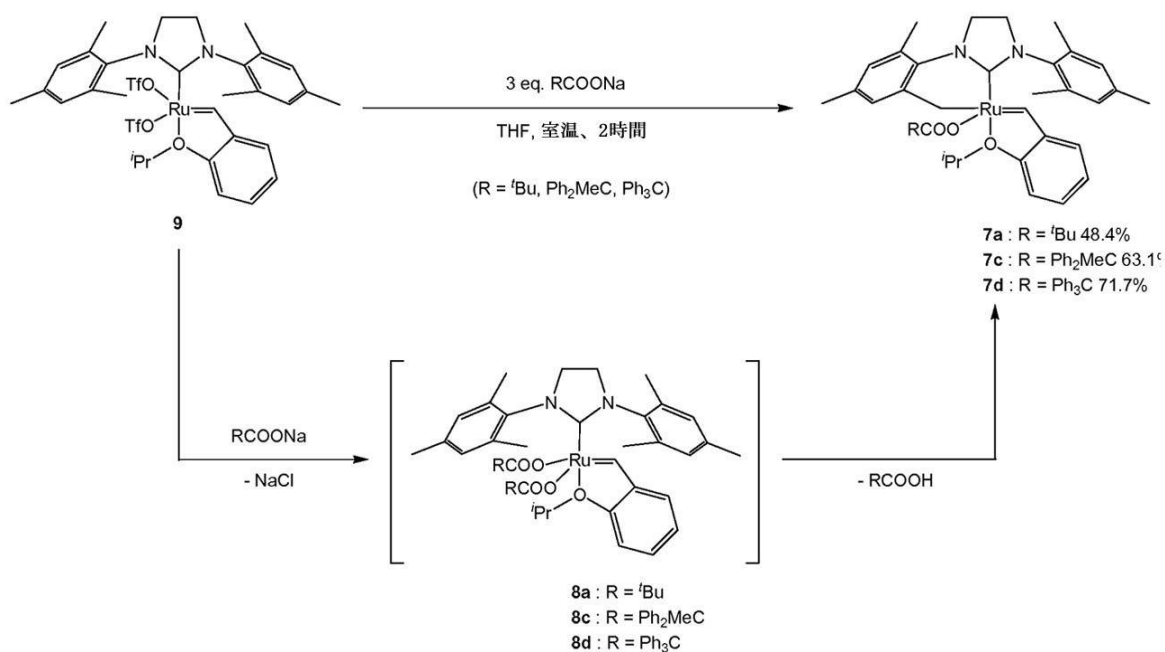
【 0 0 9 4】

スキーム 4 と同じ方法で、(H₂IMes)Ru(OTf)₂[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (9) (Krause, J. O., Nuyken, O., Wurst, K, Buchmeiser, M. R., Chem. Eur. J. 2004, 10, 777) で説明されている通りに調製したが、キレート錯体 { [2-(CH₂)₄, 6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Mes)}Ru(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (R = ^tBu (7a), Ph₂Me₂C (7c), Ph₃C (7d)) を、相当するナトリウム塩との反応においてもたらした (スキーム 5)。生成物は、全て固体状態で、空気安定であった。これらの反応において、早い反応段階での、二置換された錯体 (8) の形成、及びそれに続くカルボン酸の形成も観察した。

50

【化 15】

スキーム5



10

20

(例 3)

Ru 錯体 10 からの C - H 活性化触媒錯体の調製

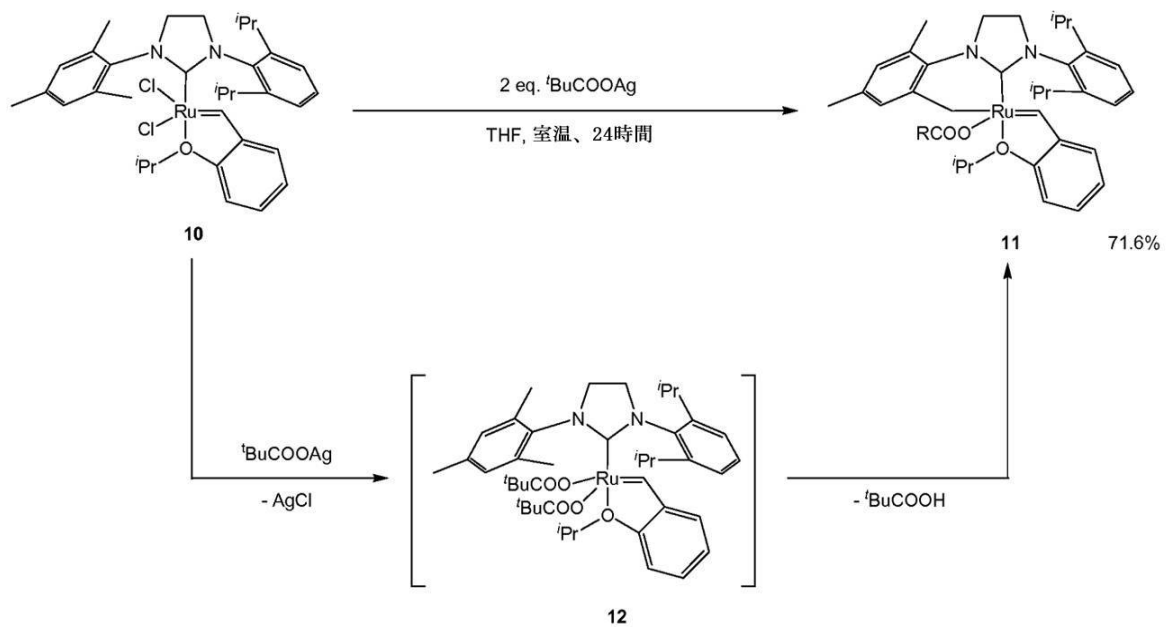
【0095】

4の中にメシチル基の代わりに1個の2,6-ジイソプロピルフェニル基を含有している非対称のNHC配位子を有する($\text{H}_2\text{IMesDipp}$) $\text{RuCl}_2[=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ (10)と、ピバル酸銀とを反応させて、{[2-(CH_2)-4,6- $\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_2)](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Dipp})\}\text{Ru}(\text{OCO}^t\text{Bu})[=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ (11)を、空気安定な暗緑色の固体として、良好な収率で得た(スキーム6)。この反応の間、二置換された錯体(12)が形成し、2,6-ジイソプロピルフェニル基におけるC-H結合活性化から生成した錯体は、全く観察されなかった。X線結晶解析によって測定した結晶構造11(図6)は、六員環キレートを示し、NHC配位子中のメシチル基のメチル基においてC-H結合活性化が起きたことを明らかに示した。

30

【化 16】

スキーム6



10

20

(例4)

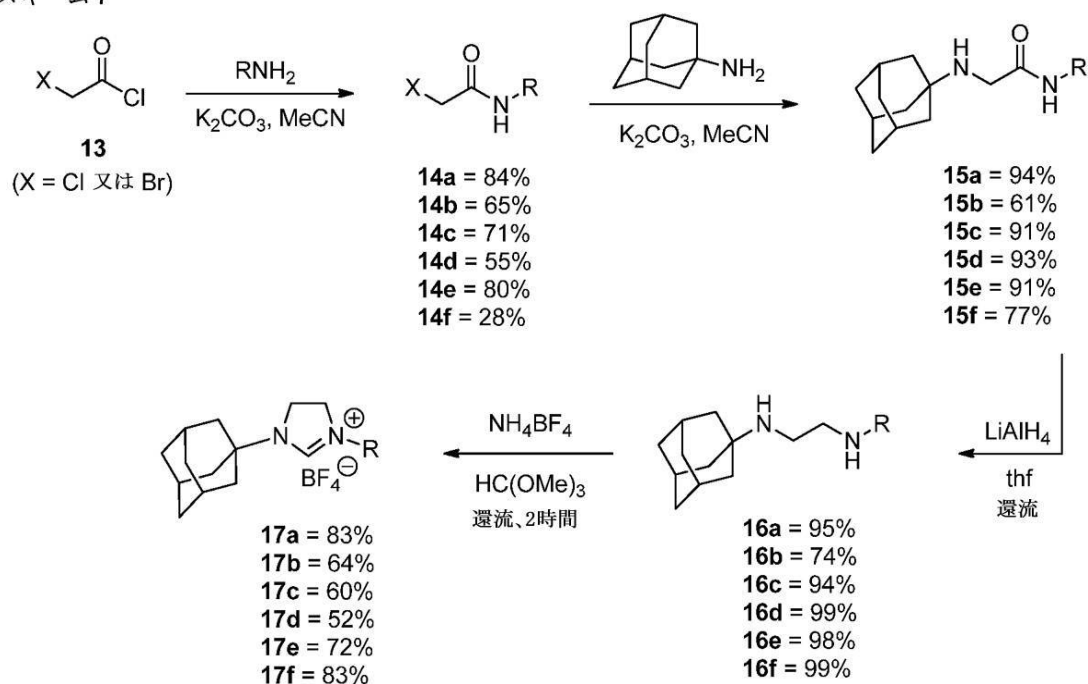
アダマンチル基を含有している非対称のNHC配位子を含むRuCl₂錯体の合成

【0096】

報告されている手順(Paczal, A., Benyei, A. C., Kotschy, A. J., Org. Chem. 2006, 71, 5069)を、スキーム7で概説している通りに変更して、アダマンチル基を含有している非対称のNHC塩17a~fを合成した。全ての生成物は、良好から優良までの収率で得た。

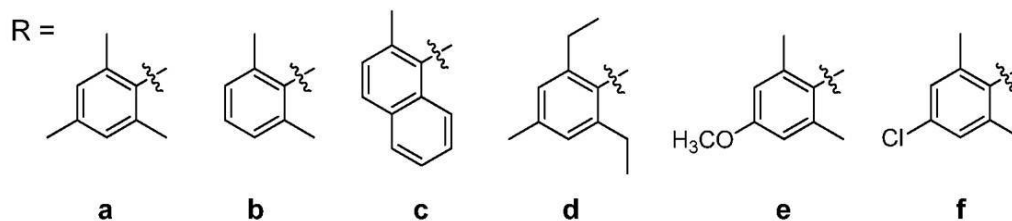
【化17】

スキーム7



10

20



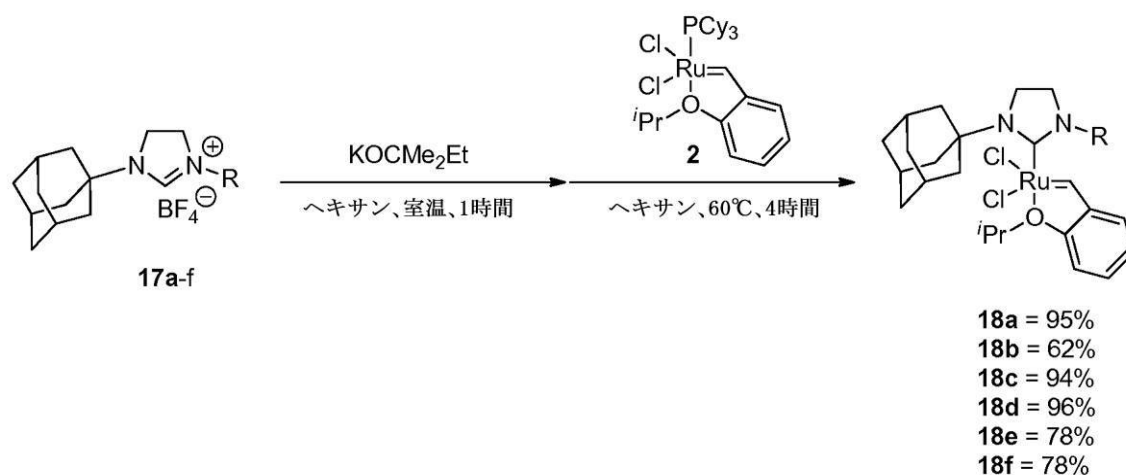
【0097】

NHCの17a~fを有するジクロロルテニウムアルキリデン触媒(18a~f)も、報告されている手順(Jafarpour, L., Hillier, A. C., Nolan, S. P., Organometallics 2002, 21, 442)をスキーム8で概説している通りに変更して合成した。それらは、空気安定な緑色の固体として、優れた収率で得た。X線結晶解析によって測定した18a~cの構造を、図7~9に示す。

30

【化18】

スキーム8



40

50

【 0 0 9 8 】

錯体 18 a についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【 化 1 9 】

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm 17.13 (s, 1H), 7.21-7.13 (m, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.75-6.73 (m, 1H), 6.46 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 4.58 (sep, $J=6.1$ Hz, 1H), 3.30-3.28 (m, 4H), 2.95 (br s, 6H), 2.35 (s, 6H), 2.31 (br s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.90 (br d, 3H), 1.69 (br d, 3H), 1.58 (d, $J=6.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ/ppm 307.9, 210.4, 153.1, 146.8, 140.7, 138.8, 138.6, 130.3, 130.2, 123.7, 122.8, 113.9, 74.6, 57.5, 51.4, 44.7, 42.6, 36.7, 30.8, 22.8, 21.5, 18.9. HRMS (FAB+): 計算値: 642.1718, 実測値: 642.1742.

10

(例 5)

Ru 錯体 18 a ~ c からの C - H 活性化触媒錯体の調製

【 0 0 9 9 】

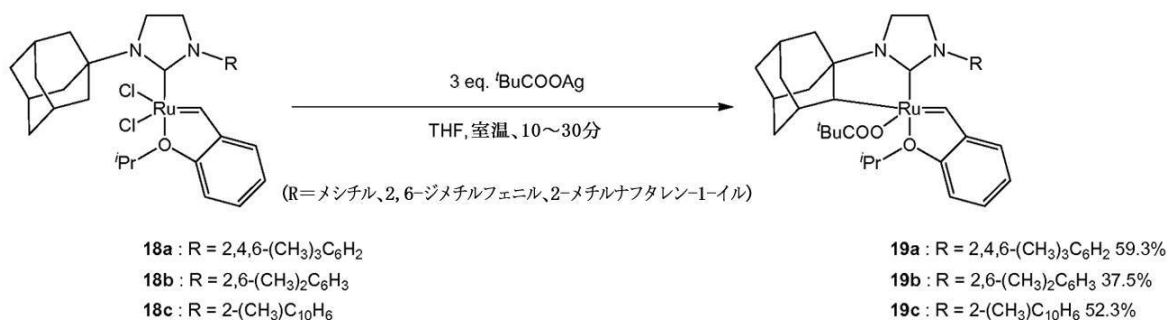
($\text{H}_2\text{IAdmMes}$) RuCl_2 [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](18 a) と、ピバル酸銀との反応により、アダマンチル基での C - H 結合活性化から生成された [$(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})$] $\text{Ru}(\text{OCO}^t\text{Bu})$ [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](19 a) が、空気安定な赤紫色の固体としてもたらされた (スキーム 9)。19 a は、短い反応時間の後に容易に調製され、単純な洗浄、及び一般の有機溶剤による抽出で精製した。4 又は 10 の事例とは異なり、メシチル基における C - H 結合活性化に由来の生成物は、観察されなかった。ピバル酸銀との反応において、{ $\text{H}_2\text{IAdm}[2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ } RuCl_2 [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](18 b) 及び { $\text{H}_2\text{IAdm}[2-(\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_6]$ } RuCl_2 [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](18 c) は、スキーム 9 に示すアダマンチル基での C - H 結合活性化によって生成された、相当する金属環状化合物触媒 { $(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)-[2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ } $\text{Ru}(\text{OCO}^t\text{Bu})$ [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](19 b) 及び { $(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)-[2-(\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_6]$ } $\text{Ru}(\text{OCO}^t\text{Bu})$ [$=\text{CH}-\text{o}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4$](19 c) も供与した。五員環キレートを含む 19 a の構造は、X 線結晶解析によって測定した (図 10)。

20

30

【 化 2 0 】

スキーム 9



40

【 0 1 0 0 】

錯体 19 a についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 2 1】

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm 14.87 (s, 1H), 7.47 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.27-7.24 (m, 1H), 6.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.80 (sep, $J = 6.4$ Hz, 1H), 4.19 (s, 1H), 3.46-3.36 (m, 2H), 3.29-3.14 (m, 2H), 2.53 (br s, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.11-2.08 (br m, 2H), 2.03-2.01 (br m, 1H), 1.95-1.92 (br m, 1H), 1.85-1.81 (br m, 1H), 1.65-1.64 (br m, 1H), 1.56-1.47 (br m, 2H), 1.52 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.40-1.36 (br m, 1H), 1.25 (s, 9H), 1.21-1.19 (br m, 1H), 1.17 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.06-1.02 (br m, 1H), 0.68-0.65 (br m, 1H). ^{13}C NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ/ppm 258.9, 216.0, 154.6, 144.2, 138.3, 137.4, 137.1, 136.7, 130.2, 130.0, 125.8, 123.5, 123.5, 114.2, 74.7, 68.9, 63.0, 52.0, 43.7, 41.6, 40.9, 39.9, 38.6, 38.4, 37.2, 34.1, 31.4, 30.3, 28.8, 27.9, 21.9, 21.5, 21.4, 19.5, 19.3. HRMS (FAB+): 計算値: 672.2866, 実測値: 672.2851.

10

(例 6)

錯体 19 a 中のピバル酸塩配位子と、他の X 型配位子との交換

20

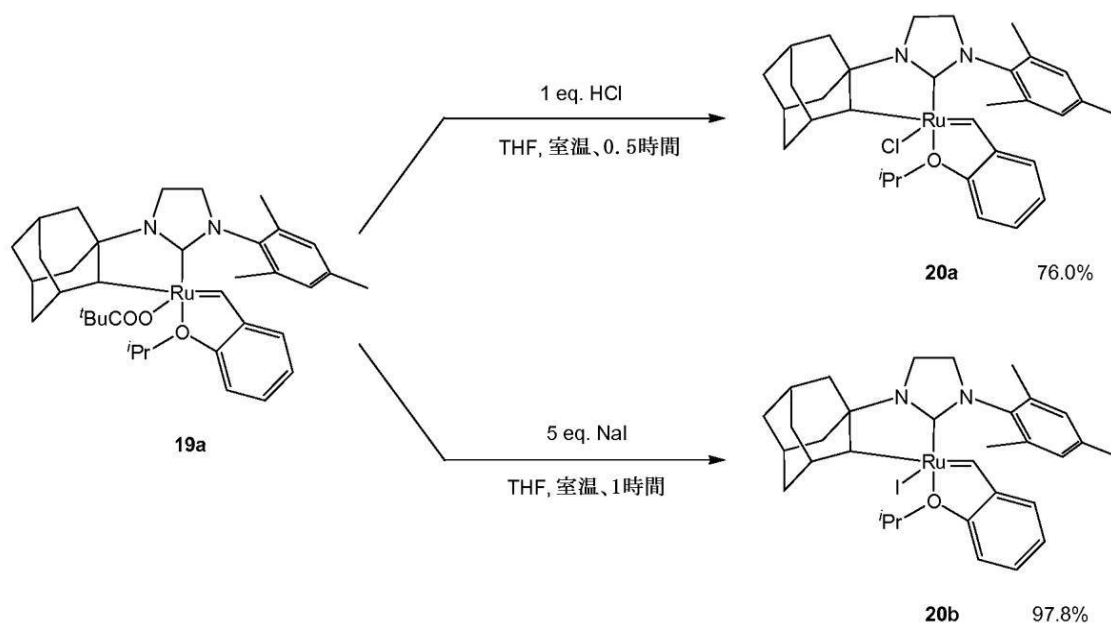
【0 1 0 1】

錯体 19 a のピバル酸塩配位子は、他の陰イオン性配位子と容易に置き換えられた。スキーム 10 で示すように、19 a が、塩化水素又はヨウ化ナトリウムと反応した場合、それぞれ、クロロ触媒 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4) - (\text{Mes})] \text{RuCl} [= \text{CH} - \text{o} - (\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4] (20 \text{ a})$ 、又はヨウ素触媒 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})] \text{RuI} [= \text{CH} - \text{o} - (\text{O}^i\text{Pr}) - \text{C}_6\text{H}_4] (20 \text{ b})$ が供与された。また、カリウム 2, 6 - ジイソプロピルフェノキシド又はカリウムペンタクロロフェノキシドは 19 a と反応し、フェノキシで置換された触媒 $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4) - (\text{Mes})] \text{Ru} [\text{O} (2, 6 - i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)] [= \text{CH} - \text{o} - (\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4] (21 \text{ a})$ 、又は $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})] \text{Ru} [\text{O} (\text{C}_6\text{Cl}_5)] [= \text{CH} - \text{o} - (\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4] (21 \text{ b})$ を供与した。それらは、それぞれスキーム 11 に示されている。20 及び 21 は、全て空気安定であり、扱いやすい。錯体 20 b、21 a 及び 21 b は、単純な洗浄、及びシリカゲルクロマトグラフィーに代わる抽出によって精製し、優良な収率で得た。21 a の構造は、X 線結晶解析によって確認した (図 11)。

30

【化 2 2】

スキーム10



10

【 0 1 0 2 】

錯体 20b についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

20

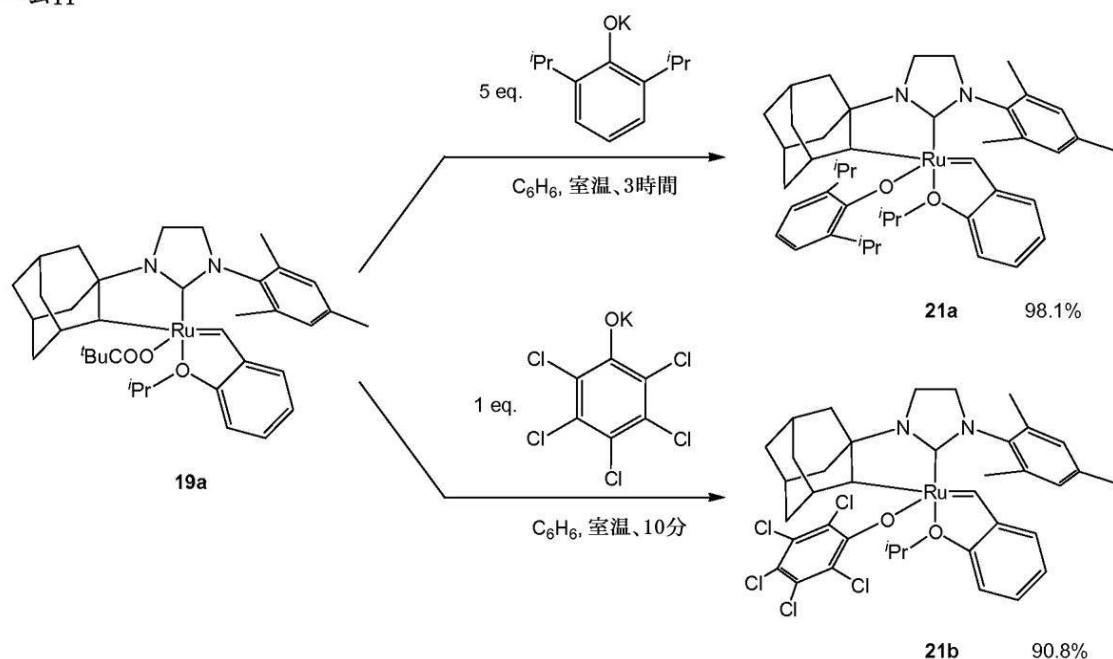
【化 2 3】

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 13.42 (s, 1H), 7.38 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1H), 7.15 (m, 1H), 6.97 (br s, 1H), 6.80 (dt, $J = 8, 1$ Hz, 1H), 6.76 (br s, 1H), 6.64 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 4.81 (sept, $J = 4$ Hz, 1H), 3.46 (q, $J = 8$ Hz, 1H), 3.37-3.30 (m, 1H), 3.11-3.06 (m, 2H), 2.61 (br s, 1H), 2.56 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.40 (br s, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.03 (br s, 1H), 1.91 (d, $J = 4$ Hz, 3H), 1.86-1.79 (m, 2H), 1.65 (br s, 2H), 1.62 (d, $J = 4$ Hz, 3H), 1.59-1.57 (m, 1H), 1.43-1.37 (m, 3H), 2.30 (br d, $J = 8$ Hz, 2H), 0.54 (br d, $J = 16$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6) δ 236.56, 215.48, 154.59, 141.54, 139.13, 138.09, 137.45, 135.36, 125.96, 123.47, 122.63, 112.99, 81.52, 75.78, 63.40, 52.52, 42.24, 41.09, 39.39, 38.12, 37.54, 37.25, 33.81, 30.63, 29.64, 22.72, 21.76, 21.16, 20.99, 19.28. HRMS (FAB $^+$): 計算値 – 698.1316, 実測値 – 698.1343.

30

【化 2 4】

スキーム11



10

20

【 0 1 0 3】

錯体 2 1 b についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 2 5】

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ 14.78 (s, 1H), 7.41 – 7.33 (m, 1H), 7.21 – 7.15 (m, 1H), 6.80 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.22 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 4.44 (sept, J = 6.2 Hz, 1H), 4.40 (s, 1H), 3.28 – 3.14 (m, 2H), 3.14 – 2.98 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.20 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.00 (s, 4H), 1.88 (ddt, J = 29.0, 11.0, 2.8 Hz, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 2H), 1.57 (s, 1H), 1.50 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 1.48 – 1.29 (m, 3H), 1.14 – 0.93 (m, 2H), 0.74 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.55 (d, J = 12.5, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, C₆D₆) δ 254.34, 214.38, 160.36, 154.03, 144.19, 137.91, 137.60, 136.08, 135.99, 129.10, 128.95, 126.54, 123.34, 123.03, 113.70, 113.05, 74.53, 67.47, 63.08, 51.11, 42.65, 41.41, 39.76, 37.82, 37.80, 36.90, 32.90, 30.77, 29.56, 21.28, 21.09, 20.26, 18.47, 18.17.

30

(例 7)

錯体 2 0 b におけるヨウ化物配位子と、他の X 型配位子との交換

【 0 1 0 4】

2 0 b を、銀 2 - メシチレンスルホナートと反応させたとき、2 0 b のヨウ素配位子は、スルホナート配位子によって置き換えられ、[(C₁₀H₁₄) (C₃N₂H₄) (Mes)] Ru [SO₃Mes] [=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (2 2 a) がもたらされた。化合物 2 2 b ~ n (スキーム 1 2) を、2 2 a で説明したのと類似した方法で合成した。2 2 e の構造を確認する X 線結晶構造を、図 1 2 に示す。

40

スキーム12

錯体 2 2 b についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 2 7】

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 14.94 (s, 1H), 7.41 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1H), 7.25 (dt, $J = 8, 4$ Hz, 1H), 6.87-6.83 (m, 2H), 6.80 (br s, 1H), 6.72 (br d, $J = 8$ Hz, 1H), 4.78 (sept, $J = 8$ Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.45-3.13 (m, 4H), 2.47 (br s, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.33 (s, 1H), 2.25 (s, 1H), 2.10-1.30 (m, 10H), 2.07 (br s, 1H), 1.98 (br d, $J = 8$ Hz, 3H), 1.88 (br d, $J = 8$ Hz, 4H), 1.79 (br s, 3H), 1.76 (br s, 2H), 1.64 (br s, 4H), 1.60 (d, $J = 4$ Hz, 4H), 3.34 (br d, $J = 16$ Hz, 3H), 1.39 (br s, 1H), 1.36 (d, $J = 4$ Hz, 5H), 1.17 (br d, $J = 8$ Hz, 2H), 1.07 (br d, $J = 8$ Hz, 2H), 0.63 (br d, $J = 12$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 258.83, 214.74, 183.61, 153.90, 143.52, 137.70, 136.58, 136.43, 136.03, 129.47, 129.20, 124.98, 122.86, 122.83, 113.34, 73.83, 67.67, 62.30, 57.15, 51.31, 42.77, 40.96, 40.04, 37.88, 37.58, 36.76, 33.30, 30.71, 29.60, 21.68, 21.35, 20.86, 18.65, 18.49. HRMS (FAB+, (M+H)- H_2): 計算値 - 793.3883, 実測値 - 793.3894.

10

【0 1 0 6】

錯体 2 2 c についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

20

【化 2 8】

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 14.95 (s, 1H), 7.47 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.88 (dt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1H), 6.77 (br s, 1H), 6.70 (br s, 1H), 6.65 (br d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.76 (sept, $J = 6.0$ Hz, 1H), 4.06 (s, 1H), 3.47 (q, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.38-3.21 (m, 4H), 2.43 (s, 3H), 2.40 (br s, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.15 (br s, 4H), 2.15-1.04 (m, 2H), 1.98-1.95 (m, 1H), 1.87-1.83 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.69 (br s, 1H), 1.57 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.56-1.53 (m, 2H), 1.22-1.15 (m, 2H), 1.05 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.73 (br d, $J = 12$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 259.69, 215.65, 180.15, 154.57, 143.79, 137.76, 137.41, 136.81, 136.42, 129.55, 129.24, 125.51, 123.20, 123.19, 112.90, 74.01, 68.79, 67.84, 62.82, 51.44, 43.38, 41.62, 40.64, 38.27, 37.97, 37.72, 33.59, 31.21, 30.03, 25.84, 24.43, 21.35, 21.04, 20.73, 18.75, 18.48. HRMS (FAB+, (M+H)- H_2): 計算値 - 629.2318, 実測値 - 629.2345.

30

【0 1 0 7】

錯体 2 2 d についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 2 9】

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ 14.88 (s, 1H), 7.43 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J = 6$ Hz, 1H), 6.94 (br s, 1H), 6.86 (t, $J = 6$ Hz, 1H), 6.74-6.71 (m, 2H), 4.87 (br s, 1H), 4.16 (s, 1H), 3.50-3.19 (m, 10H), 2.47 (br s, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.13-2.08 (m, 2H), 2.01 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 1.96 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 1.82 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 1.66 (br s, 1H), 1.63 (d, $J = 6$ Hz, 3H), 1.57-1.54 (m, 1H), 1.50-1.48 (m, 1H), 1.43 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 1.38 (s, 3H), 1.27 (br d, $J = 6$ Hz, 3H), 1.17 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), 1.10-1.09 (m, 2H), 0.68 (br d, $J = 6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) δ 259.06, 216.37, 177.95, 154.78, 144.04, 138.48, 137.86, 136.61, 136.38, 130.46, 129.48, 125.96, 123.52, 123.39, 113.89, 99.58, 75.37, 69.60, 63.10, 51.94, 43.58, 41.83, 40.83, 38.50, 38.32, 37.63, 33.94, 31.45, 30.30, 21.70, 21.41, 21.17, 20.99, 19.11, 18.88. HRMS (FAB+, (M+H)- H_2): 計算値 - 703.2685, 実測値 - 703.2682.

10

【 0 1 0 8】

錯体 2 2 e についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 3 0】

20

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 15.22 (s, 1H), 7.37 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.82 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.57 (sept, $J = 6.0$ Hz, 1H), 4.17 (s, 1H), 3.43 (q, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.28 - 3.15 (m, 3H), 2.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 2.25 (br s, 1H), 2.15 - 2.09 (m, 4H), 2.03 - 1.97 (m, 2H), 1.90 - 1.87 (m, 1H), 1.77 (br d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 1.65 (br s, 1H), 1.55 - 1.47 (m, 2H), 1.42 (d, $J = 5.2$ Hz, 3H), 1.14 - 1.10 (m, 3H), 0.96 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 0.58 (br d, $J = 12$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 265.80, 265.55, 214.16, 154.72, 143.60, 137.69, 137.40, 136.24, 135.45, 130.11, 129.36, 126.83, 123.38, 123.35, 113.00, 74.32, 66.78, 63.05, 51.36, 43.14, 41.84, 40.34, 37.95, 37.81, 37.65, 33.33, 30.98, 29.83, 21.25, 21.09, 20.28, 18.56, 17.44. HRMS (FAB+, M- NO_3): 計算値 - 571.2263, 実測値 - 571.2273.

30

(例 8)

Ru 前駆体として錯体 2 3 を利用することについての研究

40

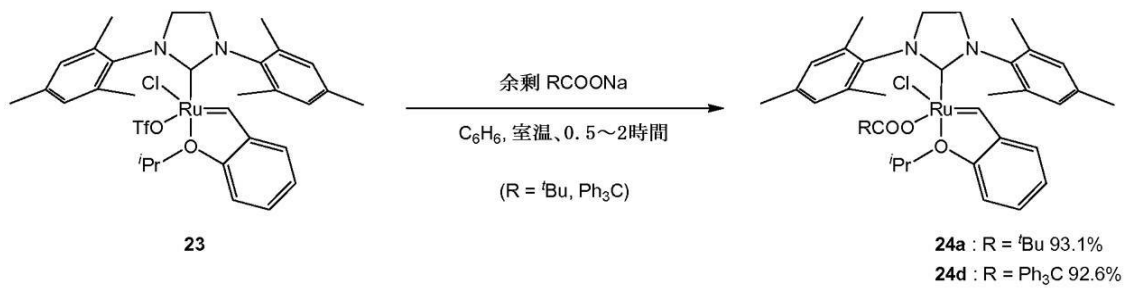
【 0 1 0 9】

(H_2Imes)RuCl(OTf)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](23) (Krause, J. o., Nuyken, o., Wurst, K., Buchmeiser, M. R. Chem. Eur. J. 2004, 10, 777 で説明されている通りに調製した)を、RCOONa (R = ^tBu, Ph₃C)と反応させたとき、トリフラート配位子 2 3 は、カルボキシラート配位子により選択的に置換され、(H_2Imes)RuCl(OCOR)-[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](R = ^tBu (24a), Ph₃C) (24d) が、優良な収率で供与された(スキーム 13)。この反応では、メシチル基 2 4 において、クロロ配位子 2 3 も、C = H 結合活性化も、観察されなかった。X 線結晶解析によって測定した 2 4 d の分子構造を、図 1 3 に示す。

50

【化 3 1】

スキーム13



10

(例 9)

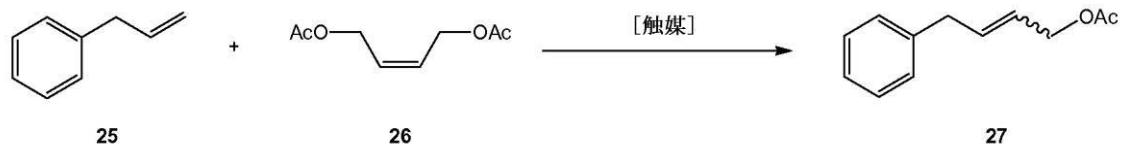
触媒 1 ~ 4 及び 7 ~ 24 によるアリルベンゼンと *cis*-1,4-ジアセトキシ-2-ブテンとのクロスメタセシスについての比較結果

【0110】

1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン(27)をもたらすアリルベンゼン(25)と *cis*-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)とのクロスメタセシス反応(スキーム14)の選択したデータを、表1~3にまとめる。

【化 3 2】

スキーム14



20

【表 1】

表 1. 触媒{[2-(CH₂)-4, 6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)]Ru(X)]Ru(X)}[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄]によるアリルベンゼン(25)とcis-1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)とのクロスマセシス反応^a

見出し	触媒		触媒の充填率 mol%	溶媒	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c
	No.	Ar									
1	7a	Mes	^t BuCOO	X	-	10	57.5	1.44	60	57.4	1.44
2	7b	Mes	PhMe ₂ CCOO		C ₆ H ₆	10	56.6	1.45	60	57.6	1.46
3	7c	Mes	Ph ₂ MeCCOO		C ₆ H ₆	10	62.2	1.82	60	64.4	1.88
4	7d	Mes	Ph ₃ CCOO		C ₆ H ₆	10	50.9	2.16	60	61.9	2.41
5	11	Dipp	^t BuCOO		C ₆ H ₆	10	69.6	1.11	60	70.6	1.13

^a 全ての反応は、溶媒1.0ml中に、アリルベンゼン(25)0.20mmol, cis-1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)0.40mmol, トリデカン(GC分析用の内部標準品)0.10mmol、及び触媒0.005mmolを使用して実施した。^b GC分析の測定による、アリルベンゼン(25)から1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン(27)への転換率。^c GC分析の測定による、1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン(27)の、E異性体とZ異性体のモル比。

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2. 触媒 $[(C_{10}H_{14})(C_3N_2H_4)(Ar)]Ru(X)[=CH-o-(0^iPr)C_6H_4]$ によるアリルベンゼン (25) と *cis*-1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン (26) とのクロスメタセシス反応 ^a

見出し	触媒		触媒の充填率 mol%	溶媒	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	<i>E/Z</i> ^c	時間 分	転換率 ^b %	<i>E/Z</i> ^c
	No.	Ar	X								
6	19a	Mes	^t BuCOO	-	70	30	32.5	0.13	120	36.4	0.12
7	19a	Mes	^t BuCOO	THF	還流	240	59.5	0.19	-	-	-
8	19a	Mes	^t BuCOO	THF/H ₂ O ^d	還流	240	60.9	0.13	-	-	-
9	19a	Mes	^t BuCOO	THF/H ₂ O ^e	還流	240	64.4	0.14	-	-	-
10	19b	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	^t BuCOO	C ₆ H ₆	70	30	1.8	0.13	120	5.5	0.09
11	19c	2-MeC ₁₀ H ₆	^t BuCOO	C ₆ H ₆	70	30	1.3	0.12	120	2.6	0.11
12	20a	Mes	Cl	C ₆ H ₆	70	30	9.7	2.34	120	11.0	2.30
13	20b	Mes	I	C ₆ H ₆	70	60	0.7	0.23	120	1.0	0.43
14	21a	Mes	O(2,6- ⁱ Pr ₂)C ₆ H ₃	C ₆ H ₆	70	30	12.3	0.12	120	39.5	0.13
15	21a	Mes	O(2,6- ⁱ Pr ₂)C ₆ H ₃	THF	還流	240	50.9	0.16	-	-	-
16	21b	Mes	OC ₆ Cl ₃	C ₆ H ₆	70	120	0.7	0.16	480	2.2	0.21
17	22	Mes	SO ₃ Mes	C ₆ H ₆	70	30	1.6	0.69	120	1.7	0.65
18	22	Mes	SO ₃ Mes	Et ₂ O	還流	240	8.5	0.85	-	-	-

^a 全ての反応は、溶媒 1.0 ml 中に、アリルベンゼン (25) 0.20 mmol、*cis*-1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン (26) 0.40 mmol、トリデカン (GC 分析用の内部標準品) 0.10 mmol、及び触媒 0.010 mmol を使用して実施した。^b GC 分析の測定による、アリルベンゼン (25) から 1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン (27) への転換率。^c GC 分析の測定による、1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン (27) の、*E* 異性体と *Z* 異性体のモル比。^d THF:H₂O=9:1。^e THF:H₂O=5:5。^f 含有されている 0.8 等量のピバリン酸。

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3. グラブス触媒によるアリルベンゼン(25)とcis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)とのクロスメタセシス反応^a

見出し	触媒 No.	触媒の充填率 mol%	溶媒 -	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -
19	24a	2.5	C ₆ H ₆	23	10	60.4	4.44	60	78.8	9.02
20	24d	2.5	C ₆ H ₆	23	10	73.4	5.18	60	79.6	9.93
21	1	2.5	C ₆ H ₆	23	30	13.0	4.12	120	40.7	3.93
22	2	2.5	C ₆ H ₆	23	30	16.6	4.00	120	31.3	3.87
23	3	2.5	C ₆ H ₆	23	1	8.1	2.95	30	67.3	9.63
24	4	2.5	C ₆ H ₆	23	1	69.7	10.55	30	66.3	10.66
25	10	2.5	C ₆ H ₆	23	1	60.0	3.67	30	83.9	9.11
26	18a	2.5	C ₆ H ₆	23	1	0.15	3.10	30	0.23	2.90

^a 全ての反応は、溶媒1.0ml中に、アリルベンゼン(25)0.20mmol、cis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)0.40mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品)0.10mmol、及び触媒0.005mmolを使用して実施した。^b GC分析の測定による、アリルベンゼン(25)から1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン(27)への転換率。^c GC分析の測定による、1-アセトキシ-4-フェニル-2-ブテン(27)の、E異性体とZ異性体のモル比。

【0111】

カルボキシラート配位子を有する金属環状化合物触媒{[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Mes)]}-Ru(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](R=^tBu(7a), PhMe₂C(7b), Ph₂MeC(7c), Ph₃C(7d))は、典型的な第1及び第2世代グラブス触媒(1~4)(表3の見出し21~24)に比べ、はるかに低い27のE/Z比(ca60%転換率で、E/Z=1.4~2.3(表1中の見出し1~4))を示した。他方、これもカルボキシラート配位子を有する非キレート触媒(H₂IMes)RuCl(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](R=^tBu(24a), Ph₃C(24d))は、第2世代グラブス触媒(3及び4、表3の見出し23及び24)と非常に類似した27のE/Z比(表3の見出し19及び20)を示した。したがって、7a~dのZ選択性が強化されたことは、それらのキレート構造に由来する。

【0112】

よりかさ高いジイソプロピルフェニル基を有する{[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Dipp)]Ru(OCO^tBu)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](11)は、7aと比べ、Z選択性が増したことを示した。

【0113】

アダマンチル基を含有しているキレートを有する触媒[(C₁₀H₁₄)(C₃N₂H₄)(R)]Ru(OCO^tBu)-[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](R=Me_s(19a), 2,6-(CH₃)₂C₆H₃(19b), 2-(CH₃)C₁₀H₆(19c))は、研究したCM反応において、極めて高いZ選択性を示した(表2の見出し6、10及び11)。これらの触媒による27のE/Z比は、120分で0.09~0.12(ca90%のZ異性体)であり、ルテニウム系オフエリンメタセシス触媒によって達成されたものの中で最も低かった。

【0114】

配位子で置換した触媒[(C₁₀H₁₄)(C₃N₂H₄)(Mes)]RuX[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄](X=Cl(20a), I(20b), O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(21a), O(C₆Cl₅)(21b), SO₃Mes(22))もまた、CM反応において、中程度から優良までのZ選択性を示した(表2の見出し12~14、16、17)。7aと比べた場合、21aは、27に類似したE/Z比、及びより良好な転換率(表2の見出し14)を付与した。

【0115】

反応条件もまた、転換率及び立体選択性に影響を与えた。反応を、還流温度で実施したとき、転換率の向上が観察された(表2の見出し7、15、18)。さらに、THFと水

10

20

30

40

50

との混合液を還流下で溶剤として使用したとき、THF 還流下よりも高い転換率、低い E / Z 比が達成された（表 2 の見出し 8、9）。これらの結果は、水が反応条件を最適化できることだけでなく、上述したキレート触媒が有機溶媒中で水に対して寛容であることを示唆した。したがって、乾燥溶媒は、これらの触媒に必要なではない。この性質は、一般の有機合成及び高分子合成における触媒の容易な使用を可能にする。

（例 10）

触媒 4、7 a、11 及び 19 a によるアリルベンゼンのセルフメタセシスについての比較結果

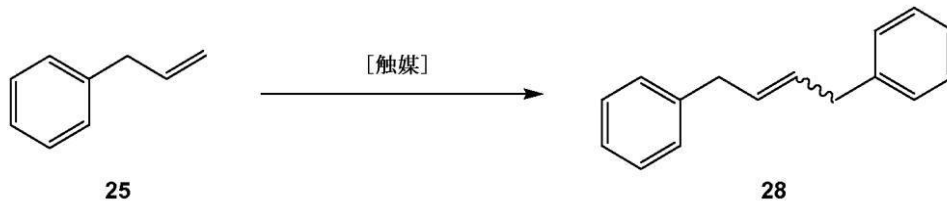
【0116】

1,4-ジフェニル-2-ブテン（28）をもたらすアリルベンゼンのメタセシスホモカップリング（25）（スキーム 15）の選択したデータを表 4 及び 5 にまとめる。

10

【化 33】

スキーム 15



20

【表 4】

表 4. 触媒 [(R) (C₃N₂H₄) (Ar)]Ru (OCOtBu) [=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄]^aによるアリルベンゼン(25)のメタセシスホモカップリング^a

見出し	触媒		触媒の充填率 mol%	溶媒	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c
	No.	R									
27	7a	Mes ^d	Mes	Ar	-	30	36.3	1.09	120	41.0	1.37
28	11	Mes ^d	Dipp		C ₆ H ₆	30	25.7	0.78	120	37.2	1.14
29	19a	Adm ^e	Mes		C ₆ H ₆	30	51.8	0.04	120	65.3	0.17

^a 全ての反応は、溶媒1.0ml中に、アリルベンゼン(25)0.20mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品)0.10mmol、及び触媒0.005mmolを使用して実施した。^b GC分析の測定による、アリルベンゼン(25)から1, 4-ジフェニル-2-ブテン(28)への転換率。^c GC分析の測定による、1, 4-ジフェニル-2-ブテン(28)の、E異性体とZ異性体のモル比。^d NHC及びピルテニウムに結合している[2-(CH₂)-4, 6-Me₂(C₆H₂)]。^e NHC及びピルテニウムに結合している(C₁₀H₁₄)。

【表 5】

表 5. グラブス触媒によるアリルベンゼン(25)のメタセシスホモカップリング^a

見出し	触媒 No.	触媒の充填率 mol%	溶媒 -	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -
30	4	2.5	C ₆ H ₆	23	1	29.0	5.88	30	27.6	5.43

^a 反応は、溶媒1.0ml中に、アリルベンゼン(25)0.20mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品)0.10mmol、及び触媒0.005mmolを使用して実施した。^b GC分析の測定による、アリルベンゼン(25)から1,4-ジフェニル-2-ブテン(28)への転換率。^c GC分析の測定による、1,4-ジフェニル-2-ブテン(28)の、E異性体とZ異性体のモル比。

【0117】

典型的なグラブス触媒 (H_2IMes) $RuCl_2[=CH-o-(O^iPr)C_6H_4]$ (4) (表5の見出し30) と比べると、全てのキレート触媒が、はるかに低い28のE/Z比を付与しており(表4の見出し27~29)、19aは、優良な、生成物のZ選択性を示した。

(例11)

触媒4、7a、11及び19aによる大環状RCM29についての比較結果

【0118】

14員環ラクトン(30)をもたらすジエン(29)の閉環メタセシス(スキーム16)の選択したデータを、表6及び7にまとめる。

【化34】

スキーム16



10

20

30

【表 6】

表 6. 触媒[(R) (C₃N₂H₄) (Ar) Ru (OCO^tBu) [=CH-o-(OⁱPr) C₆H₄]]による大環状閉環メタセシス^a

見出し	触媒		触媒の充填率	溶媒	温度 °C	時間 分	転換率 ^c %	E/Z ^d	時間 分	転換率 ^c %	E/Z ^d
	No.	R									
31 ^a	7a	Mes ^e	Ar	-	50	30	17.4	1.07	120	24.2	1.12
32 ^a	11	Mes ^e	Dipp	C ₆ H ₆	50	30	12.1	0.77	120	19.4	0.83
33 ^b	19a	Adm ^f	Mes	C ₆ H ₆	70	120	4.6	0.34	480	7.5	0.26

^a 全ての反応は、溶媒20ml中に、ジェン(29) 0.060mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品) 0.10mmol、及び触媒0.003mmolを使用して実施した。^b 反応は、溶媒20ml中に、ジェン(29) 0.030mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品) 0.10mmol、及び触媒0.012mmolを使用して実施した。^c GC分析の測定による、ジェン(29)から14員環ラクトン(30)への転換率。

^d GC分析の測定による、14員環ラクトン(30)の、E異性体とZ異性体のモル比。^e NHC及びピルテニウムに結合している[2-(CH₂)-4, 6-Me₂(C₆H₂)]。^f NHC及びピルテニウムに結合している(C₁₀H₁₄)。

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7. グラブス触媒による大環状閉環メタセシス^a

見出し	触媒 No.	触媒の充填率 mol%	溶媒 -	温度 °C	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -	時間 分	転換率 ^b %	E/Z ^c -
34	4	5.0	C ₆ H ₆	50	1	46.5	9.98	30	79.5	10.7

^a 反応は、溶媒20ml中に、ジエン(29) 0.060mmol、トリデカン(GC分析用の内部標準品) 0.10mmol、及び触媒0.003mmolを使用して実施した。^b GC分析の測定による、ジエン(29)から14員環ラクトン(30)への転換率。^c GC分析の測定による、14員環ラクトン(30)の、E異性体とZ異性体のモル比。

【0119】

10

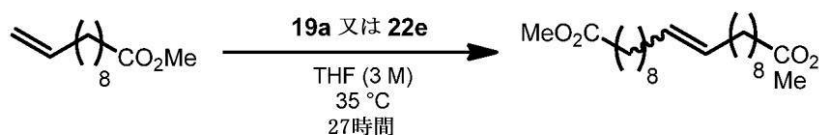
全ての金属環状化合物触媒が、中程度から極めて高い、生成物のZ選択性を示した。他方、4は、極めて高い、生成物のE選択性を示した。

(例12)

触媒19a及び22eによるメチル10-ウンデセノートのセルフメタセシスについての比較結果

【化35】

表 8. メチル10-ウンデセノートのホモ二量体化についての触媒19a及び22eによる比較



20

触媒	触媒の充填率(mol%)	Z, %	TON
19a	0.5	70	40
22e	0.3	>95	270

(例13)

触媒19a及び22eによるアリルベンゼンとcis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテンとのクロスメタセシスについての比較結果

30

【化36】

表 9. 触媒19a及び22eによるアリルベンゼン(25)とcis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(26)とのクロスメタセシス反応

Reaction scheme showing the cross-metathesis of allylbenzene (25) and (E)-1,4-diacetoxy-2-butene (26) catalyzed by a catalyst [触媒] to produce (E)-2-allyl-1-phenylethyl acetate (27) and (E)-2-allyl-1-phenylethylbenzene (28).

触媒	触媒の充填率(mol%)	温度 °C	時間、h	転換率 %	Z, %	転換率 %	Z, %
19a	5	70	4	64	88	29	97
22e	1	35	9	58	91	28	97

40

(例14)

触媒19a及び22eによる各種末端オレフィンのセルフメタセシスについての比較結果

【表 8】

表10. 各種末端オレフィンのホモカップリングについての触媒19aと22eとの比較

触媒 19a (2 mol%) 又は 触媒 22e (0.1 mol%)

THF (3 M) 35 °C

基質	触媒	触媒の充填率(mol%)	時間(h)	転換率 ^a (%)	Z ^a (%)	TON ^b
	19a	2	1	>95	92	<50
	22e	0.1	9	88	86	880
	19a	2	3	>95	>95	<50
	22e	0.1	8	13	>95	130
	19a	2	4	>95	89	<50
	22e	0.1	10	5	>95	50
	19a	2	3	73	69	37
	22e	0.1	10	93	90	930
	19a	2	5.5	>95	73	<50
	22e	0.3	27	81	>95	270
	19a	2	1	>95	72	<50
	22e	0.1	10	70	87	700
	19a	2	4	>95	>95	<50
	22e	0.1	8	93	89	930
	19a	2	2	70	71	35
	22e	0.1	8	5	>95	50

^a ¹H NMR分光法により測定した。^b 転換率/触媒の充填率。

(例 15)

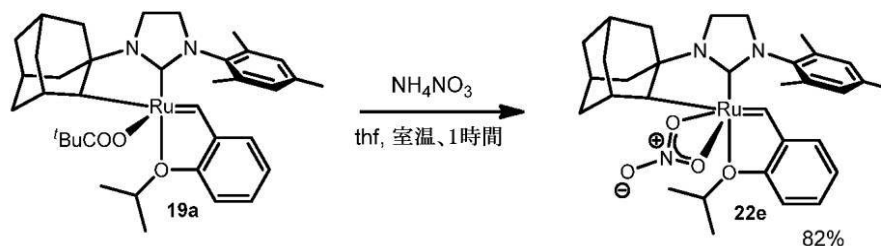
Ru 触媒錯体 22e の調製のための代替手順

【0120】

錯体 22e の合成のための代替の実験手順を、スキーム 17 及び 18 で提示する。スキーム 17 では、錯体 19a から出発して、thf 中 NH₄NO₃ で配位子置換を実施する合成について説明している。スキーム 18 では、ジクロリド錯体 18a から出発して、連続 2 ステップを実施する合成について説明しており、それは、thf / MeOH 中 NaOPiv での、次いで thf 中 NH₄NO₃ での配位子置換である。双方の事例とも、22e についての特性評価データは、前に提示したスキーム 12 に合致する。

【化 37】

スキーム 17



10

20

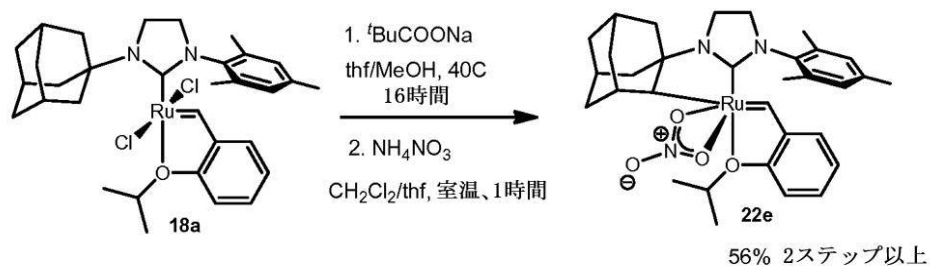
30

40

50

【化 3 8】

スキーム18



10

(例 1 6)

NHCバックボーンにおけるメチル置換によるC-H活性化Ru触媒錯体32及び34の調製

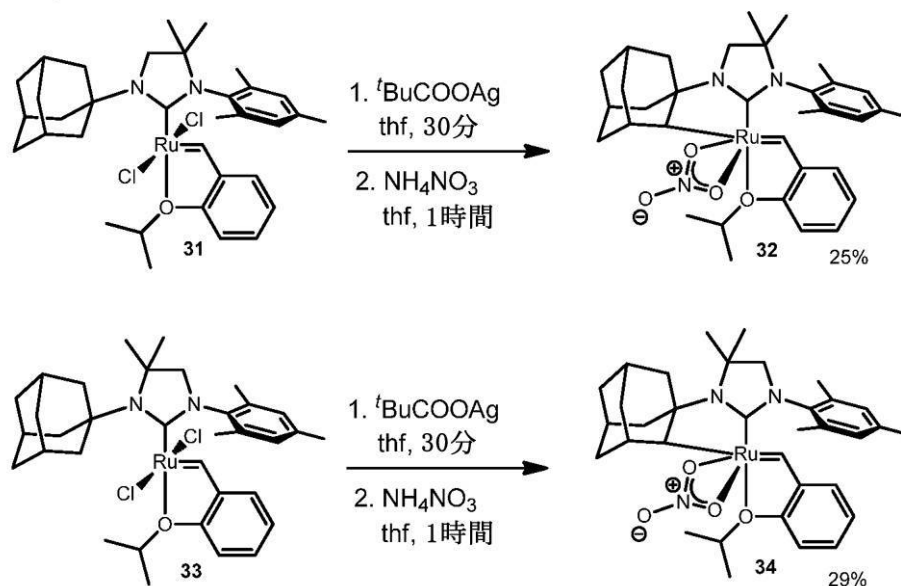
【0121】

スキーム7、8、9及び17の22eでの合成について説明したものと類似した反応順序を利用し、 RuCl_2 錯体31及び33を合成し、次いで、 AgOPiv での処理、及びそれに続く NH_4NO_3 での陰イオン交換によって、C-H活性化ニトラート錯体32及び34に転換した。

20

【化 3 9】

スキーム19



30

【0122】

錯体32についての ^1H NMR特性評価データは、以下の通りである。

40

【化 4 0】

^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz) δ 15.29 (s, 1H), 7.40 (dd, 1H, $J = 1.5, 7.5$ Hz), 7.19 (ddd, 1H, $J = 1.7, 7.4, 8.4$ Hz), 7.00 (s, 1H), 6.84 (td, 1H, $J = 0.8, 7.4$ Hz), 6.69 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz), 4.56 (hept, 1H, $J = 6.3$ Hz), 4.24 (s, 1H), 3.16 (d, 1H, $J = 9.8$ Hz), 3.05 (d, 1H, $J = 9.8$ Hz), 2.46 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.27 (m, 1H), 2.14 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.96-2.05 (m, 2H), 1.88-1.93 (m, 1H), 1.79 (dd, 1H, $J = 1.7, 12.1$ Hz), 1.67 (m, 1H), 1.45-1.58 (m, 3H), 1.43 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 1.12 (m, 2H), 1.07 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 0.96 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 0.61 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz).

10

【 0 1 2 3】

錯体 3 4 についての ^1H NMR 特性評価データは、以下の通りである。

【化 4 1】

^1H NMR (C_6D_6 , 500 MHz) δ 15.29 (s, 1H), 7.43 (dd, 1H, $J = 1.6, 7.5$ Hz), 7.20 (m, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.84 (td, 1H, $J = 0.7, 7.4$ Hz), 6.65 (s, 1H), 6.49 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 4.54 (hept, 1H, $J = 6.5$ Hz), 4.16 (s, 1H), 3.29 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 3.10 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz), 2.48 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.24 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 2.10 (m, 2H), 2.00 (m, 1H), 1.68-1.78 (m, 2H), 1.60 (s, 1H), 1.49 (q, 2H, $J = 12.3$ Hz), 1.39 (d, 3H, $J = 6.0$ Hz), 1.38 (m, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.04 (m, 1H), 0.96 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 0.61 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz).

20

(例 1 7)

アダマンチルとは異なる C - H 活性化部分を含有している C - H 活性化 Ru 触媒 3 6、3 8 及び 4 0 の調製

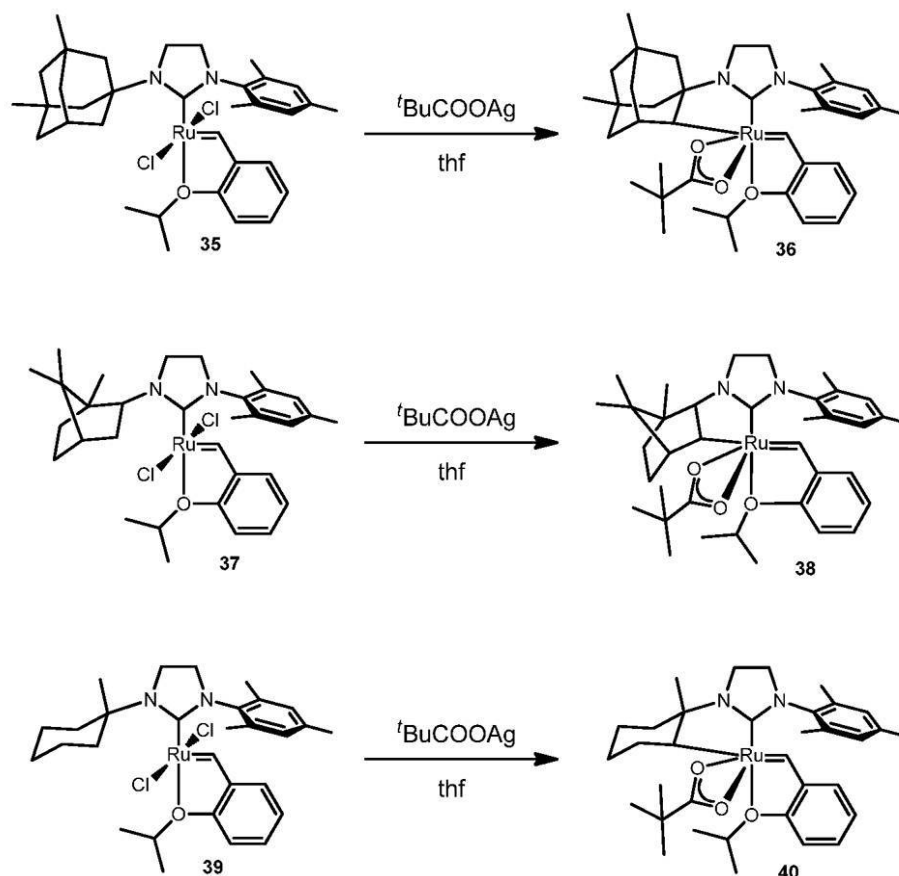
【 0 1 2 4】

スキーム 8 及び 9 で説明したものと類似した反応手順を利用し、Ru 触媒 3 5、3 7 及び 3 9 を調製し、次いでスキーム 2 0 で概説した通りに C - H 活性化錯体 3 6、3 8 及び 4 0 へ転換した。

30

【化 4 2】

スキーム20



10

20

【 0 1 2 5 】

錯体 3 6 についての典型的な特性評価データは、以下の通りである。

【化 4 3】

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 14.83 (s, 1H), 7.46 (dd, $J = 7.5, 1.7$ Hz, 1H), 7.26 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 7.4, 0.9$ Hz, 1H), 6.85 – 6.81 (m, 1H), 6.77 – 6.74 (m, 1H), 6.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.87 – 4.72 (m, 1H), 3.91 (s, 1H), 3.57 – 3.01 (m, 3H), 2.66 – 2.54 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.79 – 1.69 (m, 1H), 1.62 – 1.59 (m, 1H), 1.52 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.43 – 1.39 (m, 2H), 1.26 (s, 13H), 1.17 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 1.05 – 1.02 (m, 1H), 0.89 (s, 3H), 0.78 (dt, $J = 12.1, 2.8$ Hz, 1H), 0.65 – 0.63 (m, 1H), 0.62 (s, 3H), 0.36 – 0.24 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 259.04, 258.78, 214.91, 154.24, 143.78, 137.96, 136.98, 136.83, 136.48, 129.90, 129.67, 125.62, 123.14, 122.79, 113.87, 74.46, 66.54, 64.09, 52.10, 51.72, 48.84, 46.63, 42.65, 41.30, 39.80, 39.10, 38.62, 33.41, 32.12, 30.77, 30.71, 28.92, 27.76, 21.64, 21.19, 21.04, 19.05, 18.97. HRMS (FAB+): 計算値 – 700.3178, 実測値 – 700.3181.

30

40

(例 1 8)

触媒 3 2 及び 3 4 による各種末端オレフィンのセルフメタセシスについての結果

【 0 1 2 6 】

触媒 3 2 及び 3 4 を利用した各種末端オレフィンのセルフメタセシスについての選択したデータを、表 1 1 ~ 1 2 にまとめる。実験条件は、以下の通りとした：触媒の充填率：0.1 mol %、 thf 中 3 M、35 °C。

50

【表 9】

表11. 触媒32を利用したセルフメタセシス

基質	時間、 h	転換率、%	Z, %
アリルベンゼン	1	82	98
	3	94	95
	7	97	90
	12	99	79
メチル10- ウンデセノアート	1	35	99
	3	65	98
	7	78	97
	12	82	94
4-ペンテン-1-オル	1	20	96
	3	63	95
	7	71	82
	12	81	63

10

【表 10】

表12. 触媒34によるセルフメタセシス

基質	時間、 h	転換率、%	Z, %
アリルベンゼン	1	72	98
	3	92	95
	7	97	72
	12	98	53
メチル10- ウンデセノアート	1	18	99
	3	56	97
	7	79	94
	12	86	91
4-ペンテン-1-オル	1	6	95
	3	55	88
	7	73	78
	12	85	76

20

30

(例 19)

触媒 19 a、22 e 及び 36 によるアリルベンゼンと *cis*-1,4-ジアセトキシ-2-
-ブテンとのクロスメタセシスについての比較結果

40

【表 1 1】

表13. クロス生成物27及びホモカップリングされた生成物28の形成のための、基質25と26との間のクロスカップリングについての触媒19a、22b、36の比較

触媒	触媒の充填率 mol%	温度 °C	時間	転換率 %	Z. %	転換率 %	Z. %
19a	5	35	9時間	37	89	26	96
22b	5	35	20分	11	77	12	88
			30分	23	83	19	90
			1.5時間	36	82	26	91
			3時間	43	83	30	92
			6時間	48	82	34	91
36	5	35	5分	19	89	18	95
			15分	37	87	29	93
			30分	42	86	33	92
			1.5時間	47	84	35	91
			4時間	47	82	35	92

【図 1】

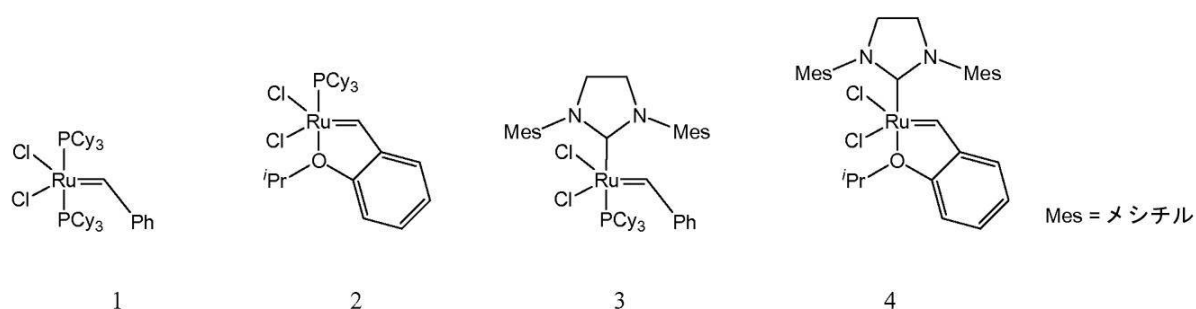


図1. 典型的なグラブス触媒

【 図 2 】

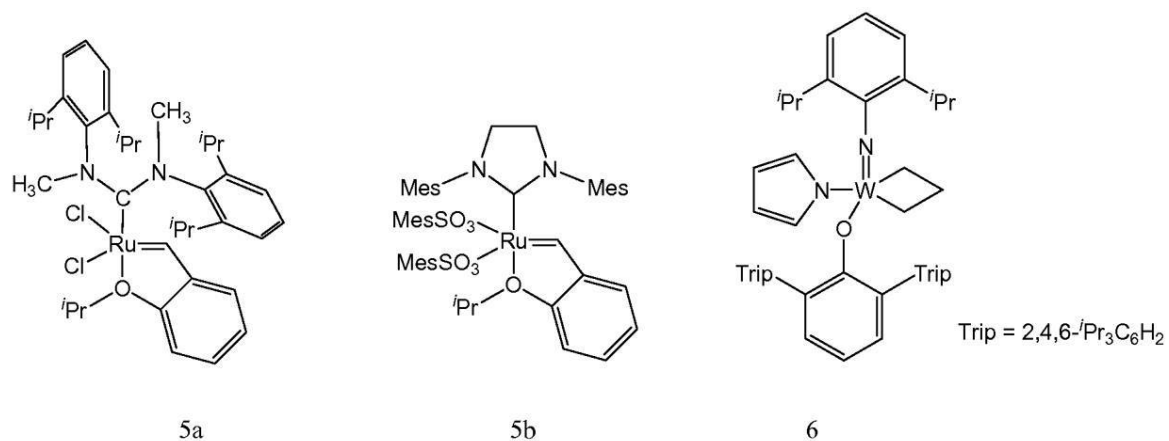


図2. 最近報告されたオレフィンメタセシス触媒

【 図 3 】

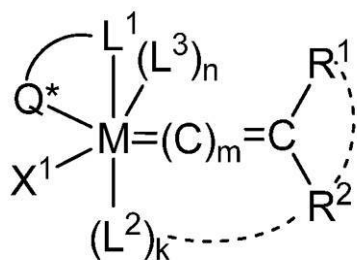


図3. Z選択的オレフィンメタセシス触媒の一般構造

【 図 4 】

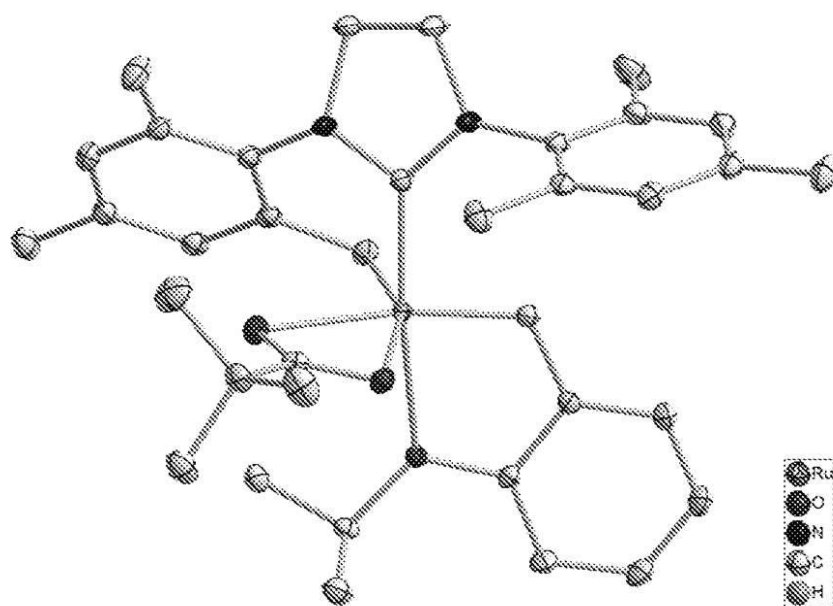


図4. 錯体7aのX線結晶構造

【 図 5 】

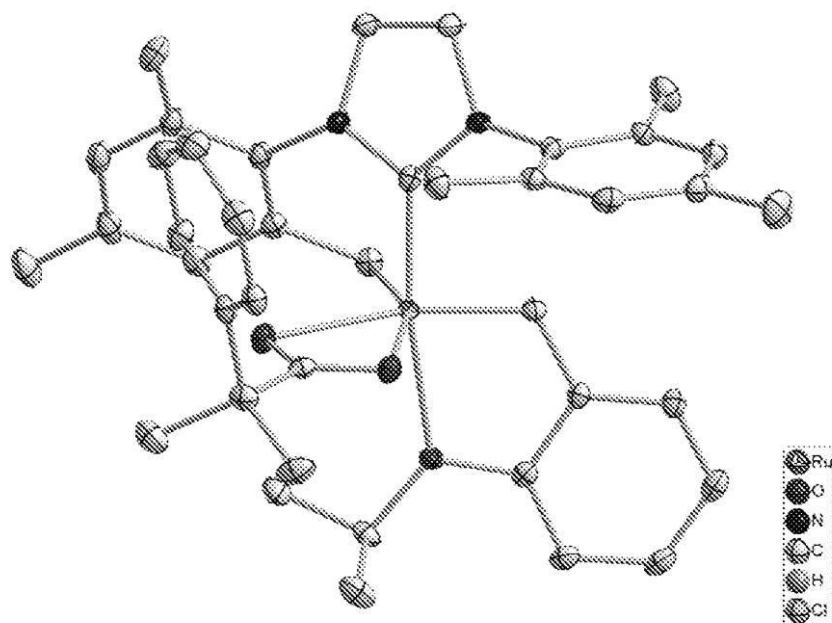


図5. 錯体7bのX線結晶構造

【 図 6 】

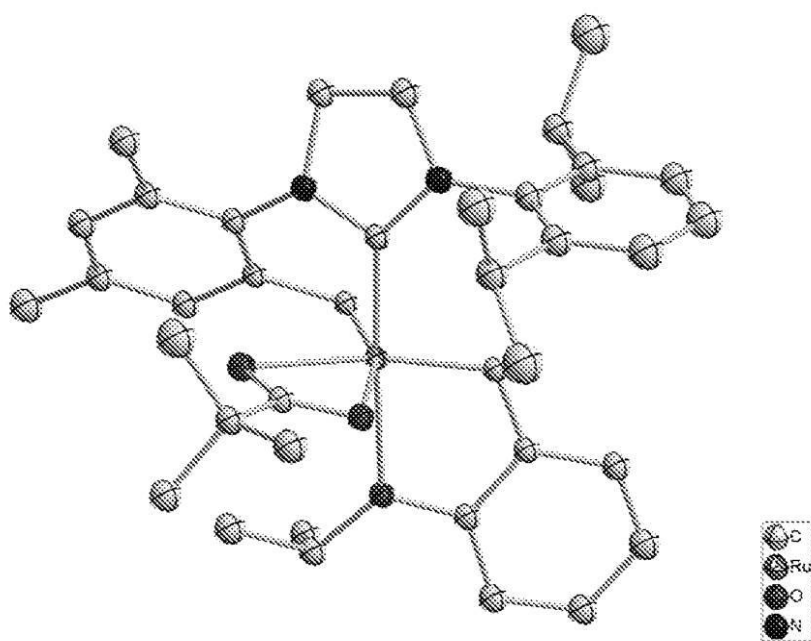


図6. 錯体11のX線結晶構造

【 図 7 】

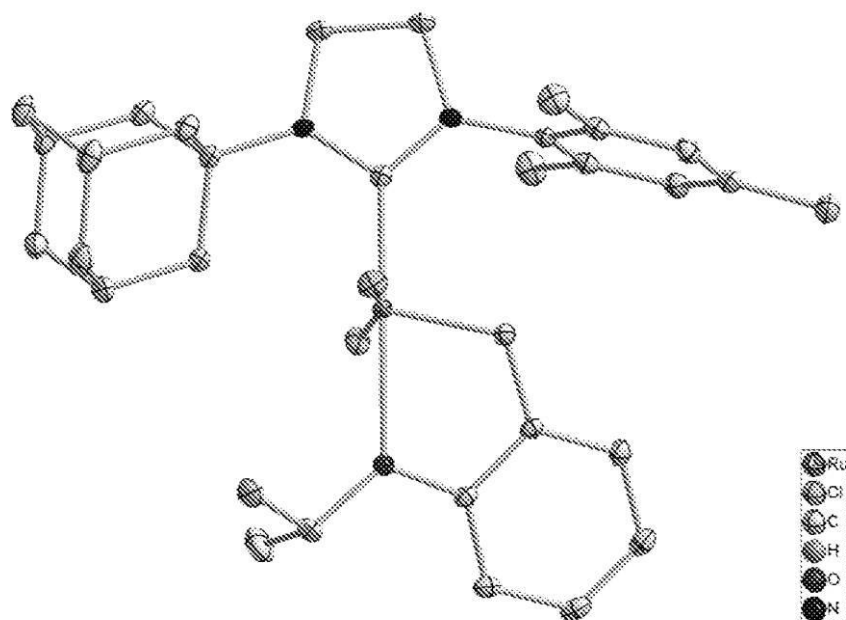


図7. 錯体18aのX線結晶構造

【 図 8 】

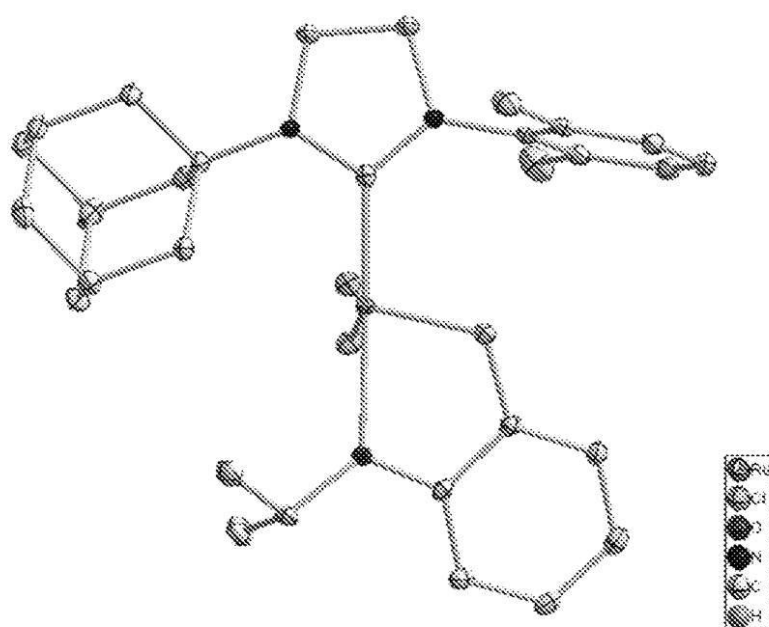


図8. 錯体18bのX線結晶構造

【図 9】

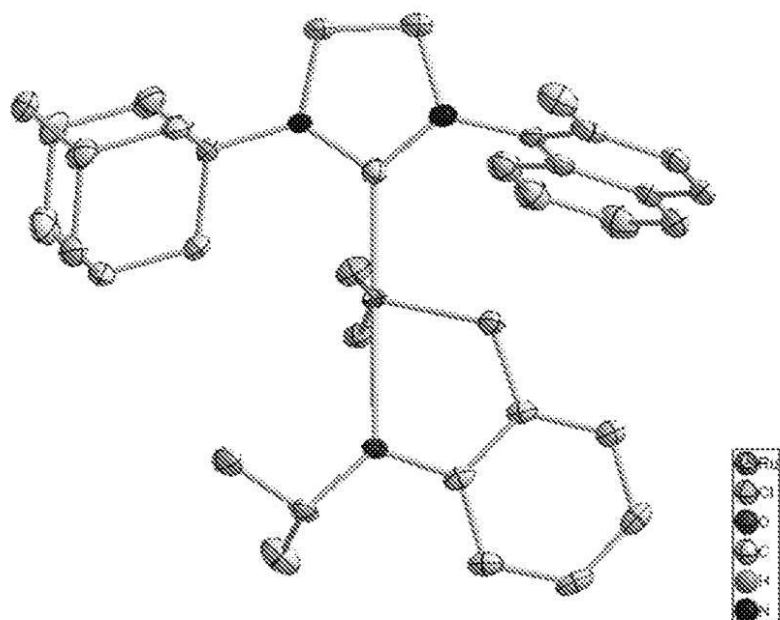


図9. 錯体18cのX線結晶構造

【図 10】

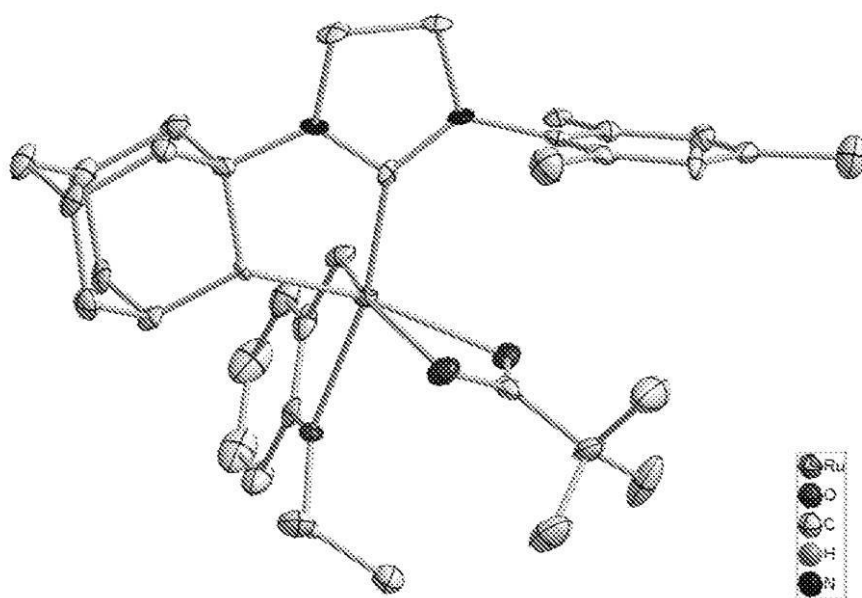


図10. 錯体19aのX線結晶構造

【図 1 1】

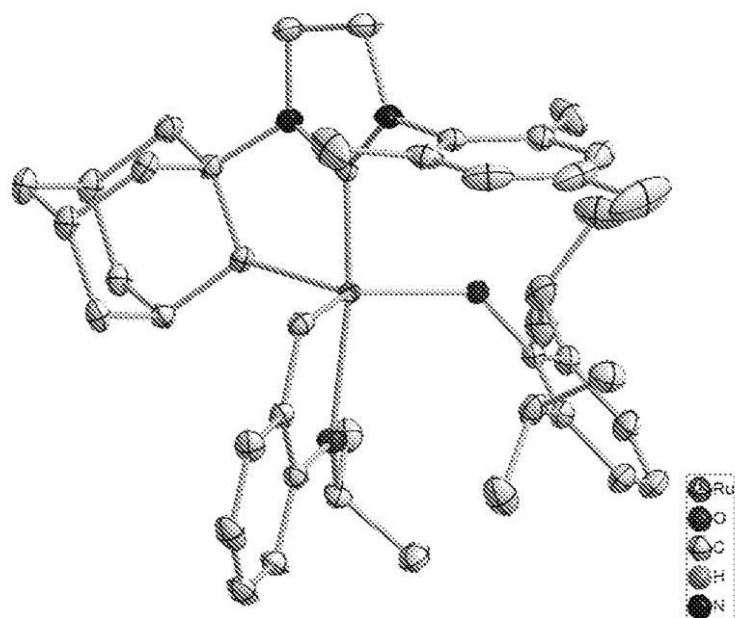


図11. 錯体21aのX線結晶構造

【図 1 2】

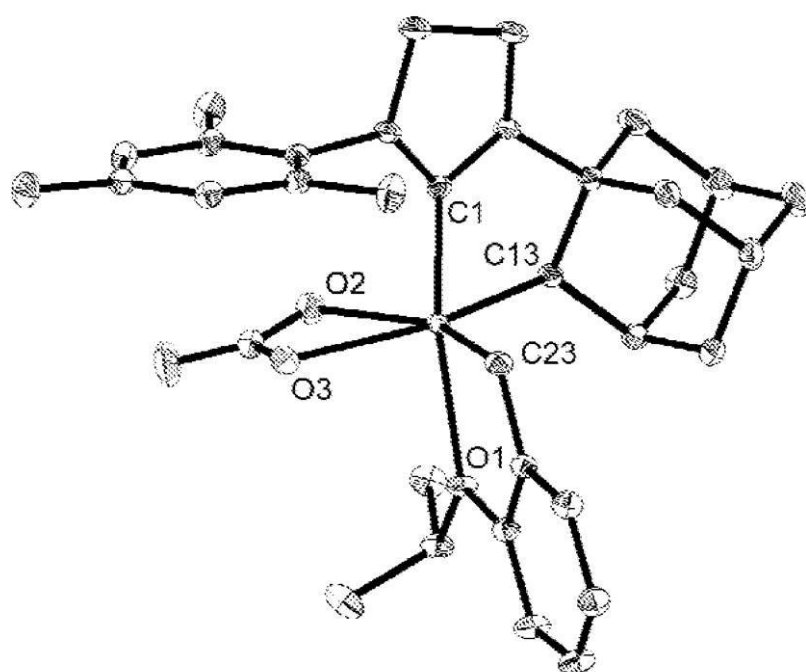


図12. 錯体22eのX線結晶構造

【図 13】

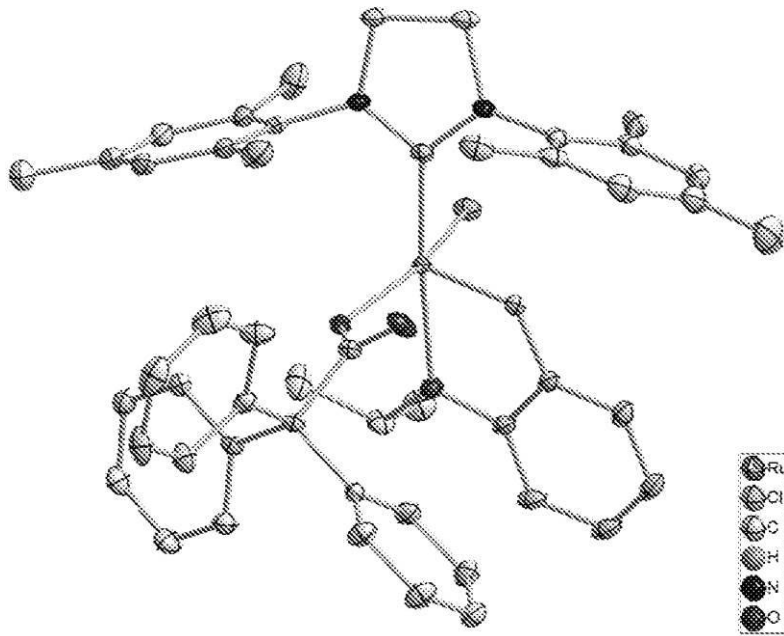


図13. 錯体24dのX線結晶構造

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/433,949

(32)優先日 平成23年1月18日(2011.1.18)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ケイツ、ベンジャミン キース

アメリカ合衆国、カリフォルニア、パサディナ、エス・エル モリノ アヴェニュー 497

(72)発明者 ハーバート、マイルス ベントン

アメリカ合衆国、カリフォルニア、パサディナ、エス・クレイグ アヴェニュー 95

(72)発明者 パテル、パレスマ ラシクラル

アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロスアンジェルス、エス・アラメダ ストリート 100 ユ
ニット 208

(72)発明者 グラップス、ロバート ハワード

アメリカ合衆国、カリフォルニア、パサディナ、スブルース ストリート 1700

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表2008-546846(JP,A)

特開2006-143734(JP,A)

特表2002-516911(JP,A)

Vladimir F. Kuznetsov et al., "Triple C-H activation of 1,5-bis(di-tert-butylphosphino)-2-(S)-dimethylaminopentane on ruthenium gives a chiral carbene complex", Chemical Communications, 2002年, Vol.20, p.2432-2433

Ting Bin Wen et al., "Osmium-Mediated Hexamerization of Phenylacetylene", Angewandte Chemie. International Edition, 2006年, Vol.45, p.5842-5846

Dmitry G. Gusev et al., "Alkylidene and Vinylidene "Pincer" Complexes from Reactions of Alkynes with Ruthenium and Osmium Hydrides", Organometallics, 2002年, Vol.21, No.6, p.1095-1100

Ting Bin Wen et al., "Coupling Reaction of Phenylacetylene with OsHn(PPh3)(2,6-(PPh2CH2)2C6H3)(n=1,3)", Organometallics, 2003年, Vol.22, No.24, p.4947-4951

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C07F 15/00 - 15/06

C07C 1/00 - 409/44

C07B 61/00

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)