

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4402354号
(P4402354)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int.Cl.		F I		
BO1J 31/22	(2006.01)	BO1J 31/22		Z
CO8G 61/08	(2006.01)	CO8G 61/08		

請求項の数 27 (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2002-575118 (P2002-575118)	(73) 特許権者	598128421
(86) (22) 出願日	平成14年3月25日(2002.3.25)		カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
(65) 公表番号	特表2004-530540 (P2004-530540A)		アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州 パサデナ イースト カリフォルニア ブルバード 1200
(43) 公表日	平成16年10月7日(2004.10.7)	(73) 特許権者	503343222
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/009273		サイメテック, エルエルシー
(87) 国際公開番号	W02002/076613		アメリカ合衆国 77340 テキサス州, ハンツビル, ステート ハイウェイ 75 サウス 2629
(87) 国際公開日	平成14年10月3日(2002.10.3)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成17年3月16日(2005.3.16)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	60/278, 311	(74) 代理人	100096183
(32) 優先日	平成13年3月23日(2001.3.23)		弁理士 石井 貞次
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/288, 680		
(32) 優先日	平成13年5月3日(2001.5.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱活性化N-複素環カルベン前駆体の使用により生成される高活性金属カルベンメタセシス触媒

(57) 【特許請求の範囲】

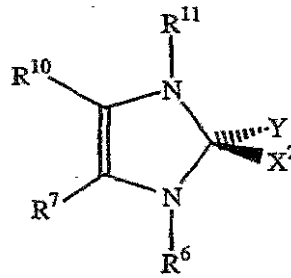
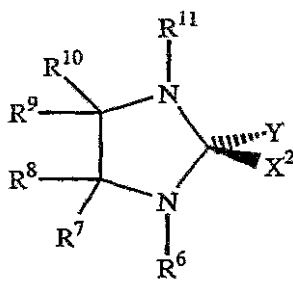
【請求項1】

オレフィンのメタセシスを行う方法であって、保護N-複素環カルベンとメタセシス開始剤およびオレフィンとをエネルギーの存在下で接触させることを含んでなり、保護N-複素環カルベンが、式： $\text{NHC-X}^2\text{-Y}$ （式中、NHCはN-複素環カルベン配位子であり、 $\text{X}^2\text{-Y}$ はエネルギーの存在下で遊離される成分である）で表されるものであり、前記メタセシス開始剤がルテニウム(Ru)またはオスミウム(Os)金属カルベンメタセシス触媒である、方法。

【請求項2】

保護N-複素環カルベンが、式：

【化1】



または

10

[式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互いに独立して、水素、あるいは C_1 - C_{20} アルキル、 C_2 - C_{20} アルケニル、 C_2 - C_{20} アルキニル、アリール、 C_1 - C_{20} カルボキシレート、 C_1 - C_{20} アルコキシ、 C_2 - C_{20} アルケニルオキシ、 C_2 - C_{20} アルキニルオキシ、アリールオキシ、 C_2 - C_{20} アルコキシカルボニル、 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から選択される置換または非置換の置換基であり；

X^2 は、水素、Si、Sn、Li、Na、 MgX^3 （式中、 X^3 はハロゲンである）およびアシルからなる群から選択され；

Yは、 CCl_3 、 CH_2SO_2Ph 、 C_6F_5 、 OR^{21} 、および $N(R^{22})(R^{23})$ （式中、 R^{21} は、Me、 C_2H_5 、 $i-C_3H_7$ 、 CH_2CMe_3 、 CMe_3 、 C_6H_{11} （シクロヘキシル）、 CH_2Ph 、 CH_2 ノルボルニル、 CH_2 ノルボルネニル、 C_6H_5 、2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2$ （メシチル）、2,6- $i-Pr_2C_6H_2$ 、4-Me- C_6H_4 （トリル）、および4-Cl- C_6H_4 からなる群から選択され；かつ、 R^{22} および R^{23} は、互いに独立して、Me、 C_2H_5 、 $i-C_3H_7$ 、 CH_2CMe_3 、 CMe_3 、 C_6H_{11} （シクロヘキシル）、 CH_2Ph 、 CH_2 ノルボルニル、 CH_2 ノルボルネニル、 C_6H_5 、2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2$ （メシチル）、2,6- $i-Pr_2C_6H_2$ 、4-Me- C_6H_4 （トリル）、および4-Cl- C_6H_4 からなる群から選択される）からなる群から選択される]

20

で表されるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

少なくとも1個の置換基が、 C_1 - C_{10} アルキル、 C_1 - C_{10} アルコキシ、およびアリールからなる群から選択される1個または複数個の置換または非置換の成分で置換される、請求項2に記載の方法。

30

【請求項4】

少なくとも1個の成分が、ハロゲン、 C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される1個または複数個の基で置換される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} 置換基の少なくとも1個が、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、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、イミド(imide)、イミド(imido)、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、アセタール、ケタール、ボロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニル、およびハロゲンからなる群から選択される1個または複数個の官能基を含む、請求項2に記載の方法。

40

【請求項6】

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} が、互いに独立して、水素、メチル、アラルキルおよびアリールからなる群から選択され、かつ、 R^6 および R^{11} が、互いに独立して、置換または非置換の C_1 - C_{10} アルキル、 C_1 - C_{10} シクロアルキル、 C_2 - C_{10} アルケニル、アラルキル、およびアリールからなる群から選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

50

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰がそれぞれ水素であり、かつR⁶およびR¹¹置換基が、互いに独立して、置換または非置換であって、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、およびベンジルからなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

置換基が、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、フェニル、ならびに
ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、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、イミド(imide)、イミド(imido)
、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、アセタール、ケタール、ポロネート、シアノ
、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィ
ド、スルフェニル、およびハロゲンからなる群から選択される官能基
 からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換される、請求項7に記載の方法

10

【請求項9】

R⁶およびR¹¹が、互いに独立して、置換または非置換のアリールである、請求項7に記載の方法。

【請求項10】

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹のうちの少なくとも2個の基が結合して、置換または非置換の飽和または不飽和環式構造を形成している、請求項2に記載の方法。

【請求項11】

NHC-X²-Yが、1,3-ジメシチル-2-メトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-エトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-tert-ブトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-ベンジルオキシ-イミダゾリジン、1,3-ジフェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3-クロロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-メチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-フルオロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3-メチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-クロロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-プロモフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-ヨードフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-メトキシフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-エトキシフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-エチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-ニトロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3,4-ジメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3,5-ジクロロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1-(4-クロロフェニル)-3-フェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-フルオロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、2-(トリクロロメチル)-1,3-ビス(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル)イミダゾリジン、2-(トリクロロメチル)-1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-ジメチルアミノイミダゾリジン、1-(1,3-ジメシチル-2-イミダゾリジニル)-ピペリジン、および4-(1,3-ジメシチル-2-イミダゾリジニル)-モルホリンからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

20

30

40

【請求項12】

エネルギーが、熱エネルギー、レーザー、電子ビーム放射、線、プラズマ、音響、紫外線、およびマイクロ波放射からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

オレフィンが環式または非環式である、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

オレフィンが、2個以上の重合可能な二重結合を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

50

オレフィンが、単環式オレフィンまたは多環式オレフィンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

オレフィンが、置換または非置換の単環式オレフィンであり、かつ、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、5-アセトキシシクロオクテン、5-ヒドロキシシクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロテトラエン、シクロデセンおよびシクロドデセンからなる群から選択される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

オレフィンが多環式オレフィンであり、かつ、ノルボルネン(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン)、5-メチル-2-ノルボルネン、エチルノルボルネン、プロピルノルボルネン、イソプロピルノルボルネン、ブチルノルボルネン、イソブチルノルボルネン、ペンチルノルボルネン、ヘキシルノルボルネン、ヘプチルノルボルネン、オクチルノルボルネン、デシルノルボルネン、ドデシルノルボルネン、オクタデシルノルボルネン、p-トリルノルボルネン、メチリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、エキソ-ジシクロペンタジエン、エンド-ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、テトラシクロドデカジエン、ジメチルテトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデニルテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセン、シクロペンタジエンの対称性および非対称性三量体および四量体、5,6-ジメチルノルボルネン、プロベニルノルボルネン、5,8-メチレン-5a,8a-ジヒドロフルオレン、シクロヘキセニルノルボルネン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、エンド,エキソ-5,6-ジメトキシノルボルネン、エンド,エンド-5,6-ジメトキシノルボルネン、2,3-ジメトキシノルボルナジエン、5,6-ビス(クロロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-トリス(エトキシ)シリルノルボルネン、2-ジメチルシリルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン、2,3-ビストリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン、5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロイソプロピル-6-トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、2,3,3,4,4,5,5,6-オクタフルオロトリシクロ[5.2.1.0]デカ-8-エン、および5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-a-ナフチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、1,4,4a,9,9a,10-ヘキサヒドロ-9,10[1',2']-ベンゼノ-1,4-メタノアントラセン、インダニルノルボルネン(すなわち、1,4,4,9-テトラヒドロ-1,4-メタノフルオレン、CPDとインデンの反応生成物)、6,7,10,10-テトラヒドロ-7,10-メタノフルオランテン(すなわち、CPDとアセナフタレンの反応生成物)、1,4,4,9,9,10-ヘキサヒドロ-9,10[1',2']-ベンゼノ-1,4-メタノアントラセン、エンド,エンド-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、エンド,エキソ-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、エキソ,エキソ-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、1,4,4,5,6,9,10,13,14,14-デカヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロドデセン(すなわち、CPDと1,5,9-シクロドデカトリエンの反応生成物)、2,3,3,4,7,7-ヘキサヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン(すなわち、CPDとシクロペンテンの反応生成物)、1,4,4,5,6,7,8,8-オクタヒドロ-1,4-メタノナフタレン(すなわち、CPDとシクロヘキセンの反応生成物)、1,4,4,5,6,7,8,9,10,10-デカヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロオクテン、および1,2,3,3,3,4,7,7,8,8,デカヒドロ-4,7-メタノシクロペンタ[a]インデンからなる群から選択される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

メタセシス触媒が 4 配位、5 配位、または 6 配位である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

触媒が、酸化状態が + 2 であり、電子数が 16 個であり、かつ 5 配位である金属中心を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

触媒が、一般式：

10

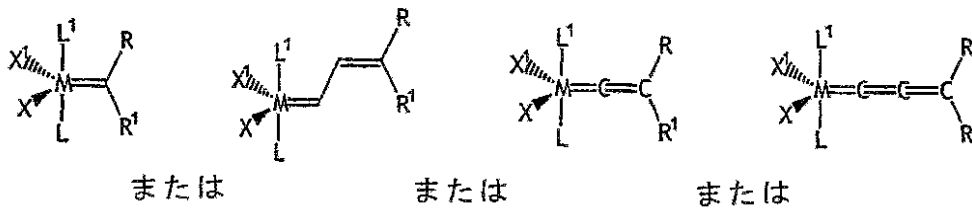
20

30

40

50

【化2】



[式中、Mはルテニウムまたはオスミウムであり；

10

XおよびX¹は、同一であるか、または異なっており、かつ、互いに独立して陰イオン性配位子であり；

LおよびL¹は、同一であるか、または異なっており、かつ、互いに独立して、中性電子供与体配位子であり；

RおよびR¹は、同一であるか、または異なっており、かつ、互いに独立して、ハロゲン、あるいは、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、C₁-C₂₀アルキルスルフィニル、およびシリルからなる群から選択される置換基であり、かつ、RおよびR¹は、互いに独立して置換または非置換である]

20

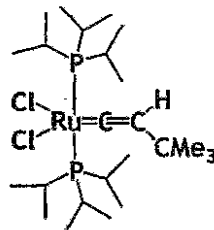
で表されるものである、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

開始剤が、下記化合物：

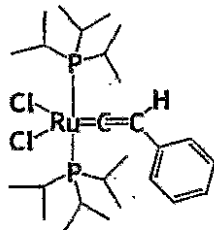
【化3】

Ru 575



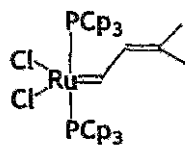
30

Ru 595

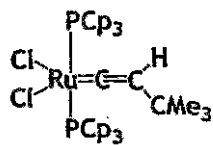


40

Ru 716

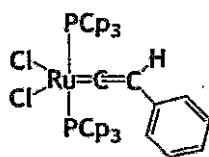


Ru 731

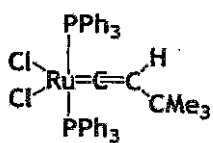


10

Ru 751

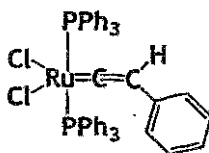


Ru 779

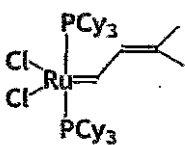


20

Ru 799

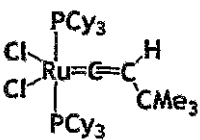


Ru 801

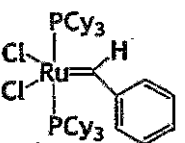


30

Ru 815

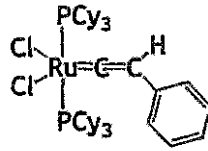


Ru 823



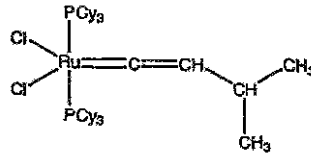
40

Ru 835

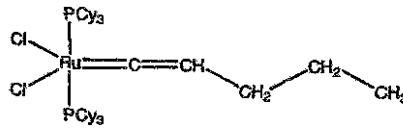


10

Ru 801(B)

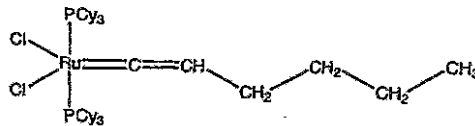


Ru 801(C)



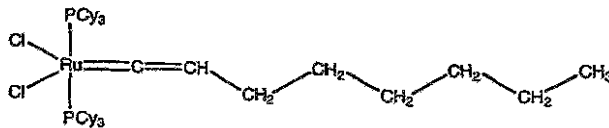
20

Ru 815(B)



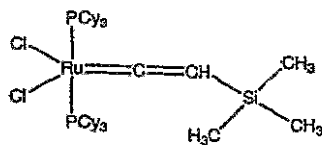
30

Ru 843



40

および Ru 831



からなる群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

反応を溶媒の非存在下で行う、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 2 3】

オレフィンが2個以上のノルボルネン型モノマーを含む重合性モノマー組成物であって、前記ノルボルネン型モノマーが同一であるか、または異なっている、請求項1に記載の方法。

【請求項 2 4】

オレフィンのメタセシスを行う方法であって、保護N-複素環カルベンと4配位メタセシス開始剤およびオレフィンとをエネルギーの存在下で接触させることを含んでなり、保護N-複素環カルベンが、式： $\text{NHC-X}^2\text{-Y}$ （式中、NHCはN-複素環カルベン配位子であり、 $\text{X}^2\text{-Y}$ はエネルギーの存在下で遊離される成分である）で表されるものであり、前記メタセシス開始剤がルテニウム(Ru)またはオスミウム(Os)金属カルベンメタセシス触媒である、方法

10

【請求項 2 5】

オレフィンが置換または非置換のノルボルネンである、請求項24に記載の方法。

【請求項 2 6】

オレフィンが置換または非置換のジシクロペンタジエンである、請求項24に記載の方法。

【請求項 2 7】

オレフィンのメタセシスを行う方法であって、保護N-複素環カルベンとメタセシス開始剤および非環式オレフィンとをエネルギーの存在下で接触させることを含んでなり、保護N-複素環カルベンが、式： $\text{NHC-X}^2\text{-Y}$ （式中、NHCはN-複素環カルベン配位子であり、 $\text{X}^2\text{-Y}$ はエネルギーの存在下で遊離される成分である）で表されるものであり、前記メタセシス開始剤がルテニウム(Ru)またはオスミウム(Os)金属カルベンメタセシス触媒である、方法

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2001年3月23日に出願され、名称が「加熱により脱保護可能なN-複素環カルベンの使用により生成されるオレフィンメタセシスに好適な高活性ルテニウムアルキリデンおよびビニリデン誘導体 (High Activity Ru Alkylidene & Vinylidene Derivatives Suitable for Olefin Metathesis Generated using a Thermally Deprotectable N-Heterocyclic Carbene)」である米国仮特許出願番号第60/278,311号；2001年5月3日に出願され、名称が「熱活性化N-複素環カルベン(NHC)前駆体の使用により生成されるオレフィンメタセシスに好適な高活性第8族アルキリデンおよびビニリデン誘導体 (High Activity Group 8 Alkylidene and Vinylidene Derivatives Suitable for Olefin Metathesis Generated Using a Thermally Activated N-Heterocyclic Carbene (NHC) Precursor)」である米国仮特許出願第60/288,680号；および、2002年3月1日に出願され、名称が「5配位または6配位ルテニウムまたはオスミウムメタセシス触媒を用いるポリマー処理方法および技術 (Polymer Processing Methods and Techniques Using Pentacoordinated or Hexacoordinated Ruthenium or Osmium Metathesis Catalysts)」である米国仮特許出願第()号の利益を主張するものであり、前記の各仮出願の内容は、参照により本明細書に組み入

30

40

【背景技術】

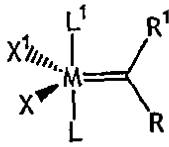
【0002】

メタセシス触媒はこれまで、例えば、米国特許第5,312,940号、第5,342,909号、第5,728,917号、第5,750,815号、第5,710,298号および第5,831,108号、ならびに、国際公開WO 97/20865号およびWO 97/29135号（これらの各出願の内容は、参照により本明細書に組み入れる）に記載されている。前記公報には、いくつかの有利な特性を有する、十分に定義された単一成分のルテニウム触媒またはオスミウム触媒が記載されている。例えば、これらの触媒は各種官能基に許容性があり、一般に、従来知られているメタセシス触媒よりも活性が高い。前記特許に記載されているルテニウム錯体とオスミウム錯体はいずれも、形式

50

上+2の酸化状態にあり、電子数は16個であり、かつ5配位である金属中心を有している。これらの錯体は、次の一般構造：

【化1】

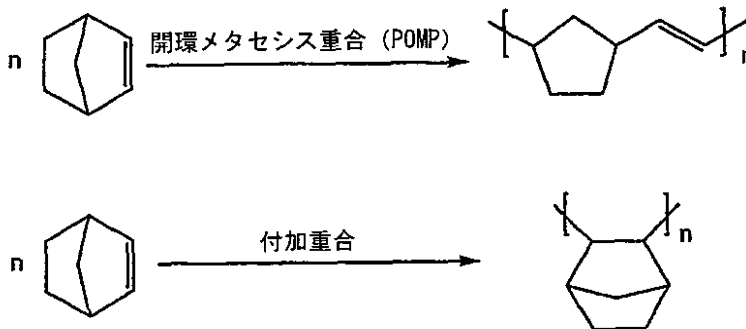


【0003】

を有し、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンおよび官能基化ノルボルネンなどの歪んだシクロオレフィンの開環メタセシス重合(ROMP)において有用な開始剤である。多環式オレフィンの開環メタセシス重合(ROMP)および付加重合は、一般に、次のスキーム：

スキーム1

【化2】



【0004】

で表される。

【0005】

また、これらの化合物は、例えば、付加重合メタセシス、開環メタセシス(RCM)、非環式ジエンメタセシス(ADMET)、クロスメタセシス(CM)および変性オレフィンメタセシス(OM)をはじめとする、他のメタセシス反応において有用な基本的錯体(entry complex)でもある。

【0006】

特に、米国特許第5,312,940号および第5,342,909号には、ルテニウム(X)(X¹)(L)(L¹)(=C(R)(R¹))の合成とそれらに関連する開環メタセシス重合(ROMP)活性が記載されている。これらの特許では、LとL¹はともにルイス塩基配位子である。さらに、これらの各特許では、好ましいルイス塩基はトリフェニルホスフィンである。続いて、米国特許第5,922,863号(この出願の内容は、参照により本明細書に組み入れる)には、トリアリールホスフィンの代わりにより塩基性の強い第二級アルキルまたはシクロアルキルホスフィンを用いることで、オレフィンメタセシス活性が改善されたことが記載されている。

【0007】

今では、オレフィンメタセシス用の高活性ルテニウム開始剤化学種の一つが飽和または不飽和N-複素環カルベン(NHC)部分を含むことが十分に認識されている。例えば、国際公開WO 99/51344号、WO 00/15339号、WO 00/15339号およびWO 00/58322号(これらの公報の内容は、参照により本明細書に組み入れる)には、この部分の高活性が報告されている。

【0008】

従来、ジシクロペンタジエンのROMP用の好ましい開始剤は、2個の第三級ホスフィン配位子(PR₃)を有するものと、1個のNHCおよび1個の第三級ホスフィン(PR₃)を有するもの、

10

20

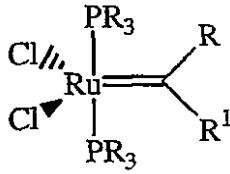
30

40

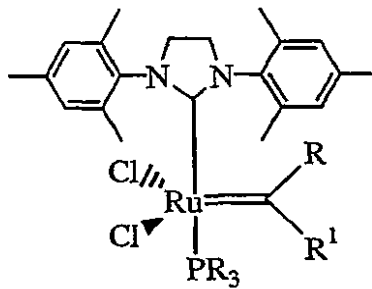
50

すわなち、次式：

【化3】



開始剤A



開始剤B

10

【0009】

で表されるものである。

【0010】

代表的な開始剤Aは、水素および3-クロロ-3-メチル-1-ブチンの存在下、「ワンポット法」により、 $[Ru(COD)Cl_2]_n$ およびトリシクロペンチルホスフィンからほぼ定量的収率で調製することができる。代表的な開始剤Bは、約80において、トルエン中、 $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$ (これは、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ およびフェニルジアゾメタン、続いて添加するトリシクロヘキシルホスフィンから調製する)から、トリシクロヘキシルホスフィン配位子交換用の1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-4,5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデンを用いて調製される。一般的なROMP条件下、開始剤Aにより、通常、約7500:1(DCPD:Ru(モル比))でDCPDを効果的に重合することができる。また、さらに対象物に後硬化を施すことによって変換が行われ得る。一方、開始剤Bは、約100,000:1(DCPD:Ru(モル比))までの濃度で用いることができ、後硬化のステップは必要ない。現在、開始剤Bの代わりに開始剤Aを製造するほうが費用効果は高いが、高触媒効率(すなわち、モノマーからポリマーへの転化)は達し得ず、かつ、ポリDCPD部分の後硬化が普通である。開始剤AおよびBなどの明確に定義されるアルキリデン触媒を使用する場合、欠点の1つとして、それらの開始剤をメタセシス可能なモノマーと接触させると、開始剤が直ちに重合(またはオレフィンメタセシス)を開始するということがある。また、開始剤Bタイプの化学種には、かかる種が開始剤Aタイプと比べて反応温度による影響を受けやすいという別の欠点があり、その結果、多環式オレフィンの反応媒体は急速にゲル化または「セットアップ」する。開始剤Bが高活性であることは開始剤Aよりも好ましいが、開始剤Aの処理性は開始剤Bよりも好ましい。さらに、開始剤Bは、開始剤Aよりも大気(酸素および水)、温度、ならびにモノマー不純物に対する耐性も高い。

20

30

【0011】

文献、例えば、M. A. Sanford, M. Ullman、およびR. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc, 2001, 123, 749-750(本文の内容は参照により本明細書に組み入れる)には、NHCカルベン配位開始剤(開始剤B)の高活性は、これまでホスフィン解離を促進するその能力によるものとされてきたが、むしろ、 π -供与性遊離ホスフィンの存在下、 π -酸性オレフィン基質を結合する選択性が改善されたことによるものと考えられることが報告されている。さらに、開始剤Aにルイス塩基を添加することにより、オレフィンとルイス塩基を競合させ、重合の開始プロセスを遅くすることもできる。

40

【0012】

米国特許第5,705,503号；第5,571,881号；第5,569,730号および第5,468,819号、ならびに、PCT公開公報第WO 97/20871号；WO 00/34344号；WO 00/20472号；WO 99/14256号；WO 96/37526号；WO 97/20871号；WO 97/33198号；WO 95/14048号；およびWO 97/33198号(これらの各公報の内容は、参照により本明細書に組み入れる)には、ノルボルネンおよび置換ノルボルネン(「多環式オレフィン」)の付加重合に有用な遷移金属誘導体および開始剤前駆体が記載されている。

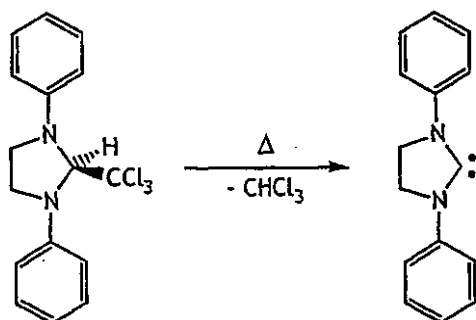
50

【0013】

1,3-ジフェニルトリクロロメチルイミダゾリンの熱変換をスキーム2:

スキーム2

【化4】



10

【0014】

に示す。

【0015】

同様に、1,3-ジフェニル-2-アルコキシイミダゾリジン(すなわち、2-メトキシ-1,3-ジフェニルイミダゾリジンおよび2-(ベンジルオキシ)-1,3-ジフェニルイミダゾリジン)では、加熱するとアルコールが脱離し(異常脱離)、1,3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデンが得られる。

20

【0016】

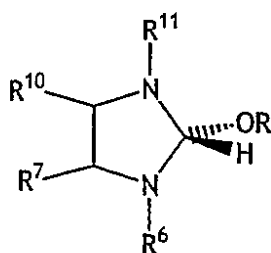
さらに、1,3-ジフェニル-2-トリクロロメチルイミダゾリジンを、還流キシレン中でジ- μ -クロロビス(トリエチルホスフィン)二白金とともに加熱により脱保護している間に、金属において配位子のスイッチを行なうin-situ脱保護が生じ、トランス-ジクロロ(1,3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリエチルホスフィン)白金(II)が得られる。同様に、イミダゾリジン-2-イリデン部分を含有するルテニウム、白金およびパラジウム化合物の生成に、ビス(1,3-ジアリール)およびビス(1,3-ジアラルキル)-イミダゾリジニリ

30

【0017】

さらに、「一時的(transient)」または「in-situ」で生成した、エーテル保護された、置換または非置換のイミダゾリジン、すなわち、

【化5】



40

【0018】

が用いられている金属中心で、例えば、イミダゾリジンによるトリアルキルホスフィン置換に基づくいくつかの配位子交換反応があった。

【0019】

さらに、Grubbsは、アルコキシ保護NHC種は周囲温度にて溶剤中でベンジリデンルテニウム錯体と反応しないが、60~80℃まで加熱してin situで脱保護した場合、前記NHC種は容易にRuCl₂(PR₃)₂(=CHR)と反応するということをOrganic Letters (1999), 1(16), 953-

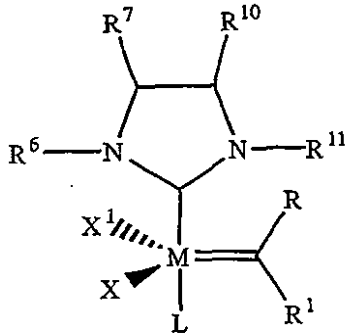
50

956に記載している。しかしながら、これらのアルキリデンの単離には、一般に、空気遮断(air-free)、無水条件、および置換トリアルキルホスフィンを除去するための複数回の精製が必要である。

【0020】

R. H. GrubbsおよびM. Schollは、国際公開WO 00/71554号(この内容は参照により本明細書に組み入れる)に、次式：

【化6】



10

【0021】

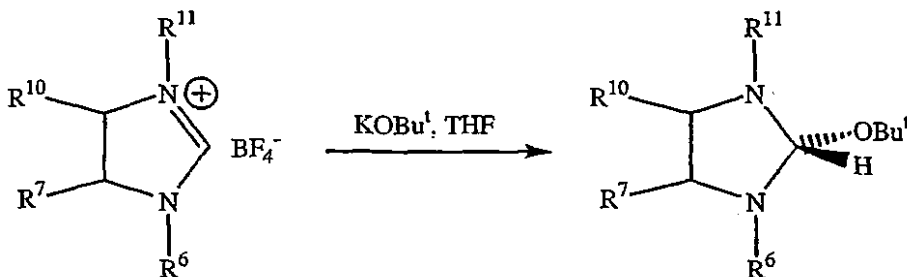
で表される化合物の調製方法を記載している。

【0022】

用いられるルテニウムまたはオスミウム錯体は、同一の $MCl_2L_2(=C(R)(R^1))$ (式中、Lはルイス塩基である)で表される。エーテルベースのイミダゾリジンは、次のスキーム：

スキーム3

【化7】



30

【0023】

で示すとおり調製される。

【0024】

しかしながら、これらの系では、エーテルは分離されないが、in-situで用いられる。エーテル誘導体の加熱時に脱保護ステップが最も効率的に行われ、遊離イミダゾリジンNH₂が生成され、約10分以内に金属錯体の配位子を置換する。好適な塩基の代表的な例としては、t-BuOK/THF、t-BuONa/THFおよびNaOCH₃/CH₃OHが挙げられる。

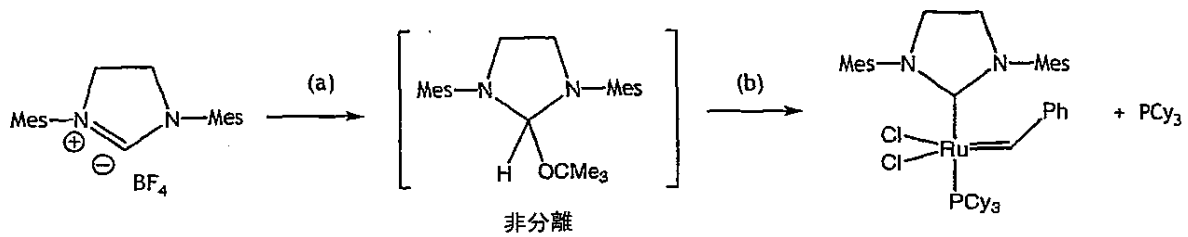
40

【0025】

クロスメタセシス反応および閉環メタセシス反応の高反応性N-複素環カルベン配位結合オレフィンメタセシス触媒のin situ調製について、MorganおよびGrubbsがOrg. Letters. (2000), 2 (20), 3153(この論文の内容は参照により本明細書に組み入れる)に記載している。この論文では、触媒の事前分離をする必要がなく、高活性ルテニウムアルキリデン開始剤を生成することができることが明らかにされている。しかしながら、HClまたは他のホスフィンスカベンジャーを用いてこのin situ触媒の活性化は、高変換に必要とされる反応時間を改善し、かつホスフィン阻害を解消するのに有用であった。さらに、例えば、次式：

50

スキーム 4
【化 8】



10

【0026】

に示すように、この系でNHC前駆体は分離されないが、溶媒中で生成した。

【発明の開示】

【0027】

したがって、開始剤 A などの低活性系(すなわち、開始が緩徐な系)を高活性系(すなわち、開始剤 B)に変換し、それにより、重合終了時に、最大活性種が系に存在することができるようになることが望まれている。かかる反応では、開始時は緩徐であり、それによってポットライフが改善されるとともに、反応の終了時にはまだなお、モノマーからポリマーへの良好な変換が行われ得ることが期待される。さらに、熱安定性が高い開始剤 B 種は、多環式オレフィンのROMPが関係する高温において、より活性が長くなる。また、開始剤 B などの化学種を生成する合成法を用いることにより以下の利点がある：(i)容易に購入することができる成分の使用、(ii)合成ステップの回数が低減、(iii)ホスフィン交換が不要、(iv)副産物の分離が不要、(v)適当な配位子セットを使用することによる開始剤の高収率製造。

20

【0028】

本発明は、保護NHCを使用して、環式オレフィン重合反応(例えば、ROMPまたは付加重合)を緩和すると同時に、モノマーからポリマーへの良好な変換を得ることによって、先行技術の欠点を解消するものである。本発明は、NHC-X²-Y剤を脱保護するためのエネルギー源となるROMP開始剤または付加重合開始剤によって生成される重合発熱量を使用し、次いで、初期重合(例えば、ROMPまたは付加重合)開始剤の活性を高めることによってこれを達成する。本明細書に記載される試薬は、空気安定性であり、分離可能であり、かつ脱保護可能なNHC試薬、すなわちNHC-X²-Yである。さらに、本発明は新規のNHCルテニウムアルキリデン開始剤の特性、および新規のルテニウム開始剤合成経路を提供する。

30

【0029】

特に、本発明は、多環式オレフィン形成におけるNHC金属カルベンメタセシス触媒種の *in-situ* 調製に関する。なお、前記触媒種は、以前に記載されたものに匹敵する活性を示す。にもかかわらず、本発明の方法は、空気と水が厳密に存在しない条件下における多数回の精製だけでなく遊離ホスフィン配位子の除去をも必要とせず、かつ、安定性があり分離可能な出発錯体から調製される。

【0030】

概要

本発明は、重合終了時に最大活性種が前記系中に存在するように、低活性系または緩徐開始系を高活性系に変換する方法を提供する。本発明は、一般に、低活性系または緩徐開始触媒系を高活性触媒系に変換する方法であって、保護N-複素環カルベンと、メタセシス触媒およびオレフィンとをエネルギー存在下で接触させることを含んでなる方法に関する。本発明の長所の1つは、保護N-複素環カルベンの存在下で必要とされる触媒量が、保護N-複素環カルベンの非存在下で必要とされる触媒量と比べて少ない、すなわち低いということである。保護N-複素環カルベンは、不飽和であっても飽和であってもよい。また、本発明は、新規のルテニウム開始剤と、前記開始剤を調製する方法について記載する。

40

【0031】

50

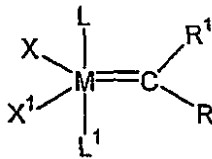
好ましい実施形態の詳細な説明

本発明は、重合終了時に最大活性種が前記系中に存在するように、低活性系または緩徐開始系を高活性系に変換する方法を提供する。本発明は、一般に、低活性系または緩徐開始触媒系を高活性触媒系に変換する方法であって、保護N-複素環カルベンと、メタセシス触媒およびオレフィンとをエネルギー存在下で接触させることを含んでなる方法に関する。本発明の長所の1つは、保護N-複素環カルベンの存在下で必要とされる触媒量が、保護N-複素環カルベンの非存在下で必要とされる触媒量と比べて少ない、すなわち低いということである。なお、本明細書中の用語である「触媒」「開始剤」および「複合体」は、同義で用いられている。

【0032】

未修飾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、第5,342,909号、第5,728,917号、第5,750,815号および第5,710,298号（これら公報のすべてを参照により本明細書に組み入れる）に記載されている。これらの特許に記載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個であり、かつ5配位である金属中心を有する。これらの触媒は、一般式：

【化9】



【0033】

(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、同一であるか、または異なっており、かつ互いに独立して任意の陰イオン性配位子であり；

LおよびL¹は、同一であるか、または異なっており、かつ、互いに独立して任意の中性電子供与体配位子であり；

RおよびR¹は、同一であるか異なり、かつ、互いに独立して、水素、または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、C₁-C₂₀アルキルスルフィニルおよびシリルからなる群から選択される置換基である)

で表される触媒である。場合によっては、置換基RまたはR¹はそれぞれ、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシおよびアリール（それらはそれぞれハロゲン、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシル基およびフェニル基から選択される1個または複数個の基でさらに置換されていてもよい）からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい。また、いずれの触媒配位子もさらに1個または複数個の官能基を含んでいてもよい。

好適な官能基の例としては、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、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、イミド(imide)、イミド(imido)、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、アセタール、ケタール、ポロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニル、およびハロゲンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

高活性系を有する触媒は、L¹が次式：

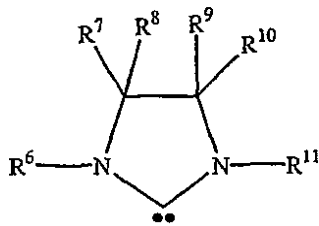
10

20

30

40

【化10】

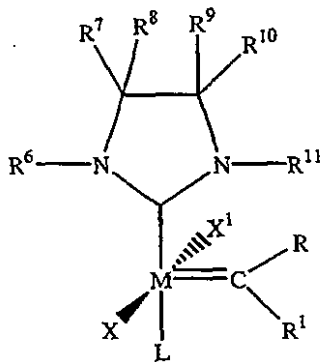


【0035】

10

で表される非置換または置換イミダゾリジンであってもよいことを除いては、上述のとおりであり、よって一般式：

【化11】



20

【0036】

(式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、互いに独立して水素であるか、あるいは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、C₁-C₂₀アルキルスルフィニル、およびシリルからなる群から選択される置換または非置換の置換基である)

30

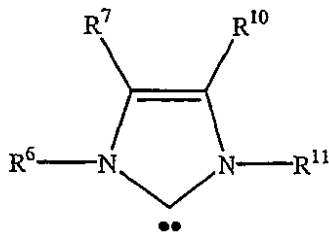
で表される錯体である。場合によっては、置換基R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシおよびアリール（これらはそれぞれハロゲン、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、およびフェニルから選択される1個または複数個の基でさらに置換されていてもよい）からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい。また、さらに、置換基R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹のいずれも、1個または複数個の官能基を含んでいてもよい。好適な官能基の例としては、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、イミド(imide)、イミド(imido)、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、アセタール、ケタール、ボロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニルおよびハロゲンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0037】

あるいは、非置換または置換イミダゾリジンは不飽和であってもよく、次式：

【化12】



【0038】

(式中、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、上記に定義したとおりである)で表される錯体が得られる。

10

【0039】

これらの触媒のうち、ある好ましい実施形態では、置換基Rは水素であり、かつ置換基 R^1 は C_1 - C_{20} アルキル、 C_2 - C_{20} アルケニルおよびアリールからなる群から選択する。より好ましい実施形態では、置換基 R^1 は、場合によっては C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、フェニル、および官能基からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよいフェニルまたはビニルである。特に好ましい実施形態では、 R^1 は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メチル、メトキシおよびフェニルからなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されたフェニルまたはビニルである。最も好ましい実施形態では、置換基 R^1 は、フェニルまたは $-C=C(CH_3)_2$ である。

20

【0040】

これらの触媒のうち、好ましい実施形態では、Lは、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、スチピン、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からなる群から選択される。より好ましい実施形態では、Lは、式： $PR^3R^4R^5$ (式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立してアリールまたは C_1 - C_{10} アルキル、特に第一級アルキル、第二級アルキルまたはシクロアルキルである)で表されるホスフィンである。最も好ましい実施形態では、Lは、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、 $-P(\text{イソプロピル})_3$ 、および $-P(\text{フェニル})_3$ からなる群から選択される。

30

【0041】

これらの触媒のうち、好ましい実施形態では、Xと X^1 は、互いに独立して、水素、ハロゲン化物、あるいは以下の基、すなわち、 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、アリールスルホン酸、 C_1 - C_{20} アルキルスルホン酸、 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つの基である。場合によっては、Xと X^1 は、 C_1 - C_{10} アルキル、 C_1 - C_{10} アルコキシおよびアリール(さらに、それらは、互いに独立して、ハロゲン、 C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、およびフェニルから選択される1個または複数個の基で置換されていてもよい)からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい。より好ましい実施形態では、Xと X^1 は、ハロゲン化物、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である。さらにより好ましい実施形態では、Xと X^1 は、それぞれ、ハロゲン化物、 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、またはトリフルオロメタンスルホネートである。最も好ましい実施形態では、Xと X^1 はそれぞれ塩化物である。

40

【0042】

これらの触媒のうち、好ましい実施形態では、 R^7 と R^{10} は、互いに独立して、水素、フェニルであるか、あるいは、一緒になってシクロアルキルまたはアリール(これは場合によっては C_1 - C_{10} アルキル、 C_1 - C_{10} アルコキシ、アリール、ならびにヒドロキシル、チオー

50

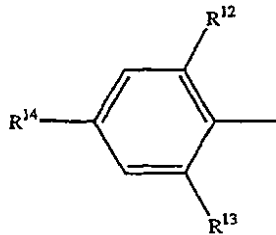
ル、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメートおよびハロゲンからなる群から選択される官能基、からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい)を形成していてもよく；また、 R^6 と R^{11} は、互いに独立して、場合によっては C_1 - C_5 アルキル、 C_1 - C_5 アルコキシ、アリール、ならびにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、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なる群から選択される官能基、で置換されていてもよいアリールまたは C_1 - C_{10} アルキルである。

10

【0043】

より好ましい実施形態では、 R^7 および R^{10} は、ともに水素またはフェニル基であるか、あるいは、 R^7 および R^{10} は一緒になってシクロアルキル基を形成し；場合により、 R^8 および R^9 はそれぞれ水素であり； R^6 および R^{11} は、それぞれ置換または非置換のアリールである。理論に拘束されるものではないが、嵩高い R^6 および R^{11} 基により、耐熱性などの特性が改善された触媒が得られると考えられる。特に好ましい実施形態では、 R^6 および R^{11} は同一であり、互いに独立して式：

【化13】



20

【0044】

(式中、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに独立して、水素、 C_1 - C_{10} アルキル、 C_1 - C_{10} アルコキシ、アリール、または、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官能基、である)

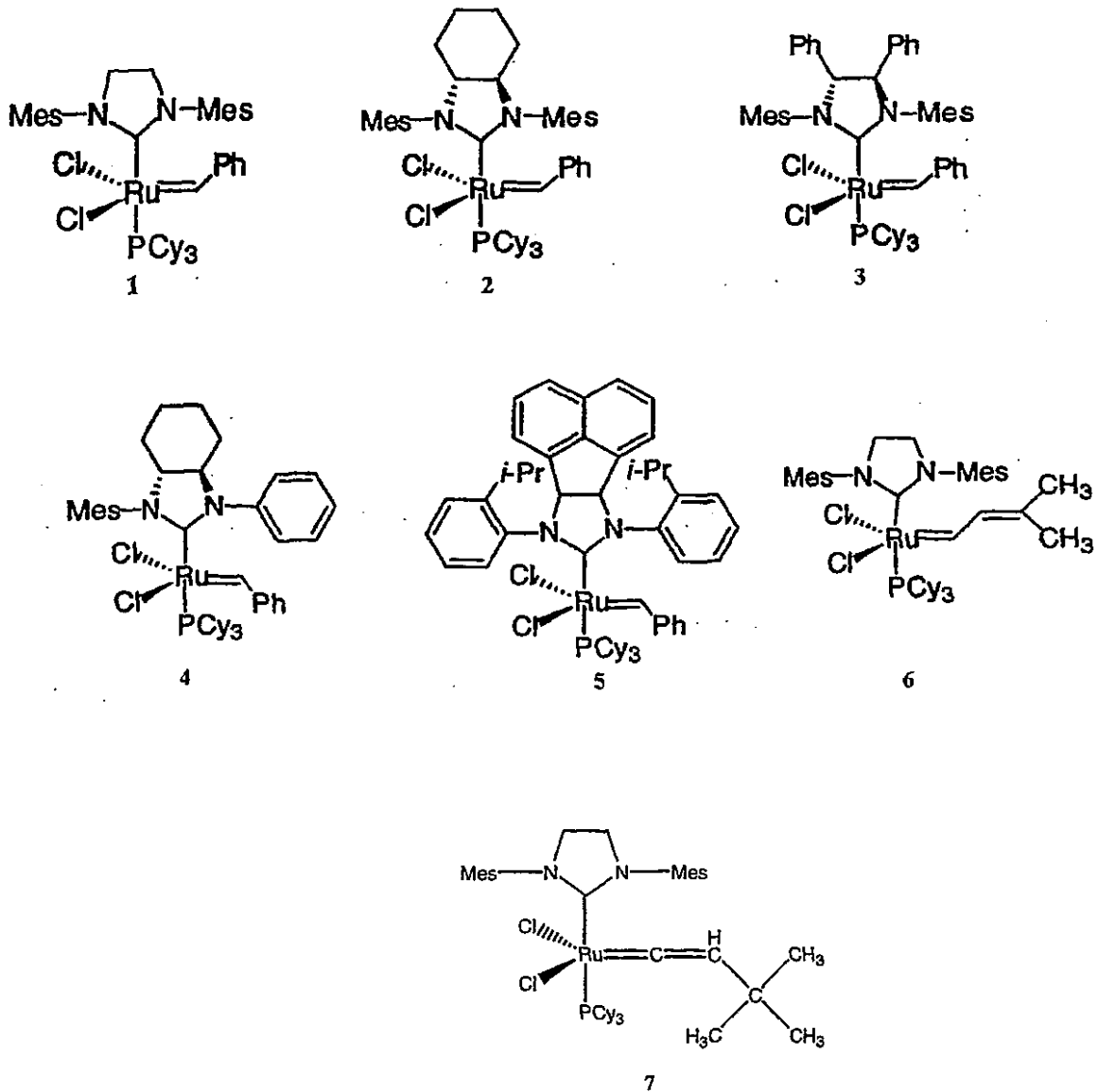
30

で表されるものである。特に好ましい実施形態では、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、およびハロゲンからなる群から選択される。最も好ましい実施形態では、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は同一であり、かつ、それぞれメチルである。

【0045】

これらの触媒のうち、好ましい実施形態の例としては、次式：

【化14】



10

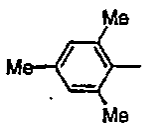
20

30

【0046】

[式中、Mesは、

【化15】



40

【0047】

(「メシチル」としても知られている)

であり；i-Prはイソプロピルであり；PCy₃は-P(シクロヘキシル)₃である]

で表されるものが挙げられる。

【0048】

前に記載されたルテニウムまたはオスミウム触媒にイミダゾリジン配位子を含有させることにより、これらの錯体の特性が著しく改善されることが分かった。その触媒は、前に記載されたルテニウム錯体の官能基許容性を維持し、一方、先行技術のタングステンおよびモリブデン系よりも優れている高メタセシス活性を有する。

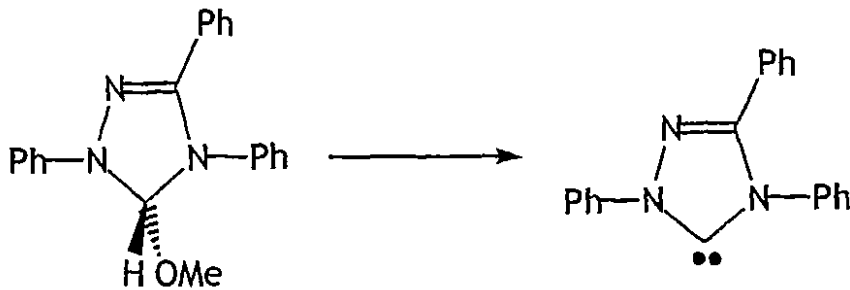
【0049】

50

さらに、GrubbsおよびTrnkaは、名称が「高オレフィンメタセシス活性を示す、トリアゾールイリデン配位子により配位された新規ルテニウム金属アルキリデン錯体(Novel Ruthenium Metal Alkylidene Complexes Coordinated With Triazolylidene Ligands That Exhibit High Olefin Metathesis Activity)」である、国際公開第WO 00/58322号(この公報の内容は、参照により本明細書に組み入れる)において、 $(PCy_3)(L)Cl_2Ru(=CHPh)(L)$ (Lは、トリアゾールイリデン配位子である)タイプのルテニウムアルキリデンを開示している。スキーム5

スキーム5:

【化16】



10

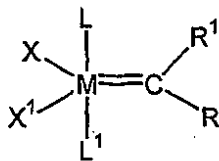
【0050】

に示すように、トリアゾールイリデン配位子は、対応する5-メトキシトリアゾールからアルコールを脱離することによってin-situで生成される。

【0051】

これらの触媒は、親触媒 $Ru(PCy_3)_2Cl_2(=CHPh)$ (2)またはタイプA開始剤に比べて、高い温度においてオレフィンメタセシスについての活性がかなり高かった。例えば、1(L=1,4,4-トリフェニル-4,5-ジヒドロ-1H-トリアゾール-5-イリデン)は、置換ジエンの閉環メタセシスに触媒作用を及ぼし、良好な収率でテトラ置換環式オレフィンを得ることができる。さらに、この錯体は、一般式:

【化17】



30

【0052】

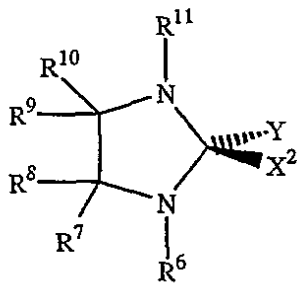
で表される触媒によって示される酸素と水分に対する安定性に類似した安定性を示す。J. LouieおよびR. H. Grubbsは、Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40,247(本文の内容は、参照により本明細書に組み入れる)において、安価であり、かつ空気安定性の前駆体から調製される高活性メタセシス触媒のin situ合成を報告している。その触媒前駆体の調製は、 $[(p\text{-シメン})(Imes)RuCl_2]_2$ 種のp-シメンを置換することによって行う。ここで、前記種は、イミダゾリウム塩を脱プロトン化し、1,3-ジメチルイミダゾール-2-イリデンを形成することによって調製される。次いで、p-シメン錯体を形成し、t-ブチルアセチレンで交換してピニリデン錯体を形成する。その後、これを必須カルベンでメタセシスを行い、活性種である $RuCl_2(Imes)(=CH_2)$ が生成される。

40

【0053】

次の構造:

【化18】



10

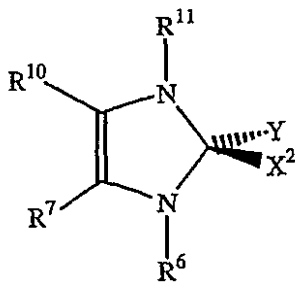
【0054】

で表されるNHC-X²-Yは、一般に、N-複素環カルベン(NHC)の保護形態を表す。

【0055】

また、保護NHC-X²-Yは、式：

【化19】



20

【0056】

(式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、前述で定義したとおりである) などで表される不飽和種のものであってもよいと考えられる。

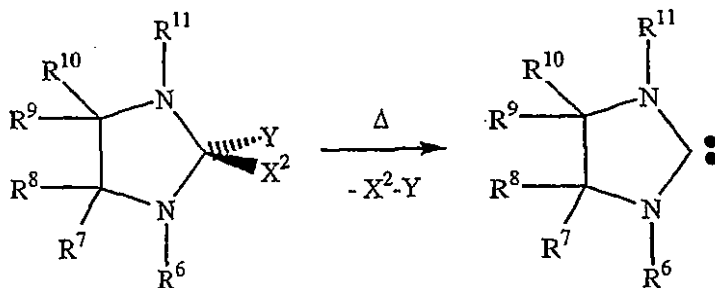
【0057】

本発明で用いられる方法は、スキーム6a：

スキーム6a

30

【化20】



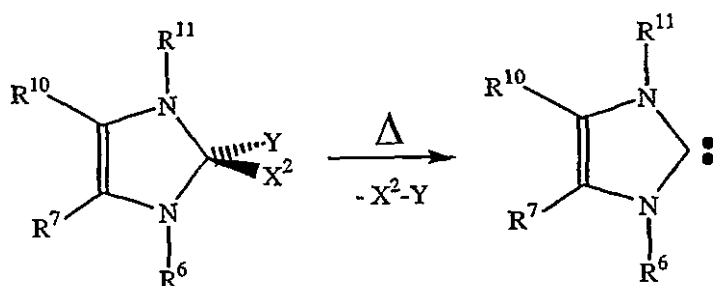
40

【0058】

およびスキーム6b：

スキーム6b

【化21】



10

【0059】

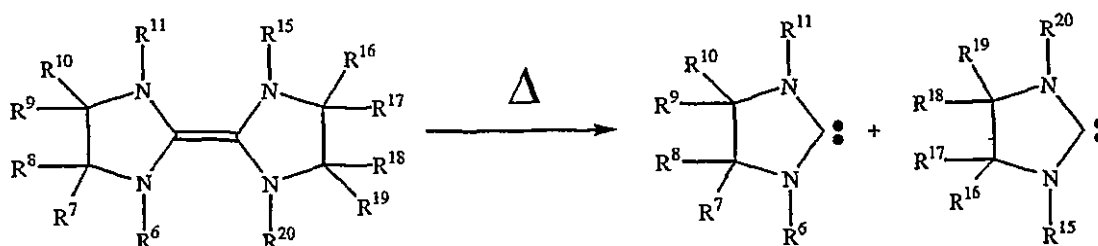
に示すように、一定量の X^2-Y 脱離を伴った、安定な(保護された)NHC誘導体からのNHCの熱生成に関する。

【0060】

反応性NHCを生成する最も好ましい方法のうちの1つは、スキーム7a:

スキーム7a

【化22】



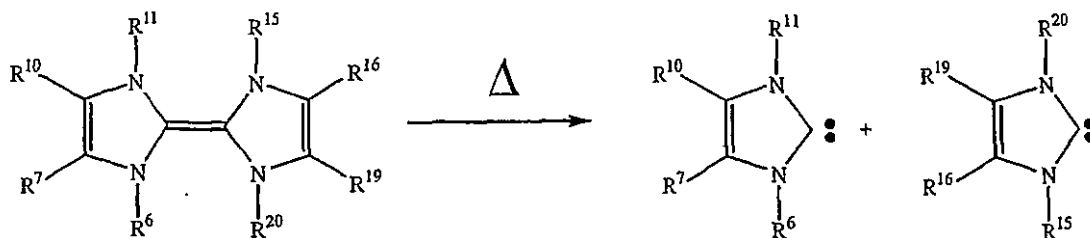
20

【0061】

および、スキーム7b:

スキーム7b

【化23】



40

【0062】

(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、前に定義したとおりであり、かつ、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、独立して、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} が選択され得る成分から成る群から選択される)

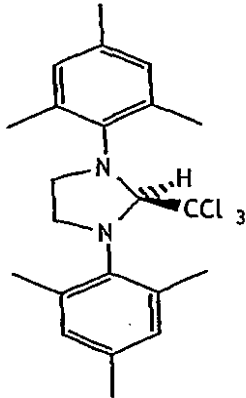
に示すように、安定性カルベン前駆体を使用することであり、この場合、 X^2-Y 化合物もまた反応性NHCである。

【0063】

研究を行った最初の誘導体は、1,3-ジメチルトリクロロメチルイミダゾリン(s-ImesC HCl_3)(1)、すなわち、式:

50

【化24】

s-ImesHCCl₃

【0064】

(式中、R⁶およびR¹¹は2,4,6-トリメチルフェニルであり、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はHであり、X²はHであり、かつYはCCl₃である)

で表されるものであった。(1)から生成されるカルベンは、もっぱらモノマー種として存在し、標準状態で二量化する傾向はない。そのカルベンがモノマー性であることから、遷移金属含有種を用いたin-situ生成および反応においてそのカルベンは好適である。

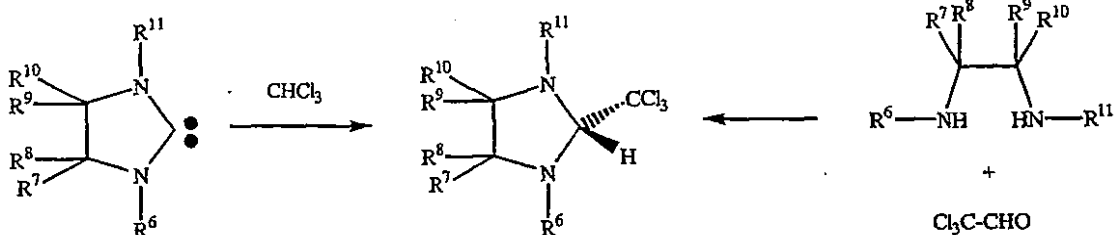
【0065】

出発原料1,3-ジメチルトリクロロメチルイミダゾリンは、塩基、すなわち、水素化カリウム(KH)、リチウムジイソプロピルアミド(LiN(CHMe₂)₂)またはLDA)、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド(KN(SiMe₃)₂)、ナトリウムメトキシド(NaOMe)、およびカリウムtert-ブトキシド(KOBu^t)を用いた脱プロトン化により1,3-ジメチルジヒドロイミダゾリンを生成し、次いで、形成されたNHCを室温にてヘキサン中、クロロホルムと反応させることによって合成することができる。あるいはまた、米国特許第4,161,528号(その内容は参照により本明細書に組み入れる)に記載されているようにして、化合物Iを適当なアニリン、ジプロモエタンおよびクロラルから生成してもよい。あるいは、クロロホルムとヘキサン混合物還流時、エーテルs-Imes(H)(OCMe₃)(これは、イミダゾリウム塩化物塩(s-ImesHCl)とKOCMe₃との反応によって形成される)を過剰クロロホルム(CHCl₃)と反応させて1,3-ジメチルトリクロロメチルイミダゾリンを生成させる。

【0066】

スキーム8

【化25】



【0067】

同様に、イミダゾリンのジメチルアミン保護形態は、適当なジアミンと、トリス(ジメチルアミノ)メタン(CH(NMe₂)₃)またはtert-ブトキシ(ビスジメチルアミノ)メタン(CH(NMe₂)₂OBU^t)との等モル部の次の反応:

スキーム9

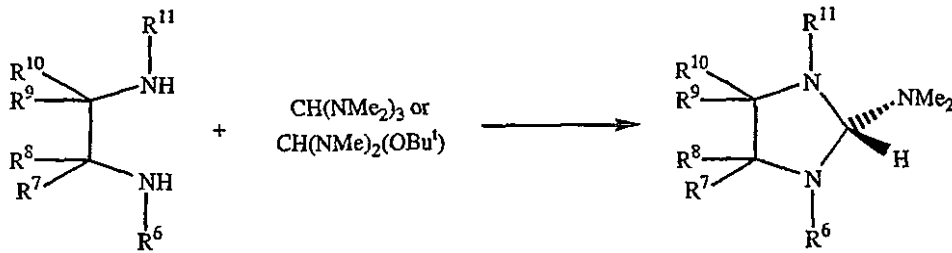
10

20

30

40

【化26】



10

【0068】

により生成することができる。

【0069】

本発明で使用される化合物のファミリーは、一般式：NHC-X²-Yで表されるのものであり、適当な温度に加熱されるか、または十分なエネルギーが供給される場合に、遊離N-複素環カルベンを生成し、X²-Y部分を脱離する。

【0070】

上記構造において、X²は好ましくはHであるが、また、Si、Sn、Li、Na、MGX³(式中、X³は任意のハロゲンである)、およびアシルであり得る。また、Yは、CCl₃、CH₂SO₂Ph、C₆F₅、OR²¹、およびN(R²²)(R²³) [式中、R²¹は、Me、C₂H₅、i-C₃H₇、CH₂CMe₃、CMe₃、C₆H₁₁(シクロヘキシル)、CH₂Ph、CH₂ノルボルニル、CH₂ノルボルネニル、C₆H₅、2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂(メシチル)、2,6-i-Pr₂C₆H₂、4-MeC₆H₄(トリル)、4-Cl-C₆H₄からなる群から選択され、かつ、式中、R²²およびR²³は、独立して、Me、C₂H₅、i-C₃H₇、CH₂CMe₃、CMe₃、C₆H₁₁(シクロヘキシル)、CH₂Ph、CH₂ノルボルニル、CH₂ノルボルネニル、C₆H₅、2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂(メシチル)、2,6-i-Pr₂C₆H₂、4-Me-C₆H₄(トリル)、4-Cl-C₆H₄からなる群から選択される] からなる群から選択してもよい。

20

【0071】

NHC-X²-Yの好ましい実施形態では、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、互いに独立して、水素、メチル、アラルキル、およびアリールからなる群から選択され、また、R⁶およびR¹¹は、互いに独立して、置換または非置換のC₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀シクロアルキル、C₂-C₁₀アルケニル、アラルキル、およびアリールからなる群から選択される。より好ましい実施形態では、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ水素であり、置換基R⁶およびR¹¹は、場合によってはそれぞれC₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、フェニル、および官能基からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい、フェニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、またはベンジルからなる群から選択される。特に好ましい実施形態では、R⁶およびR¹¹は、場合によっては塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、-NO₂、-NMe₂、メチル、メトキシ、およびフェニルからなる群から独立して選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよいフェニルである。

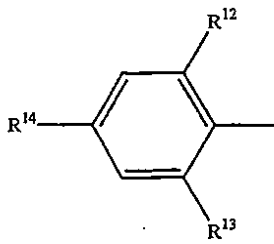
30

【0072】

より好ましい実施形態では、R⁶およびR¹¹は、置換または非置換アリールである。理論によって拘束されることはないが、嵩高いR⁶およびR¹¹基により、熱安定性および酸化安定性などの特性が改善された開始剤が得られると考えられる。特に好ましい実施形態では、R⁶およびR¹¹は同一であり、かつ、互いに独立して式：

40

【化27】



10

【0073】

(式中、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、独立して、水素、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシ、アリール、または、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から選択される官能基、である)

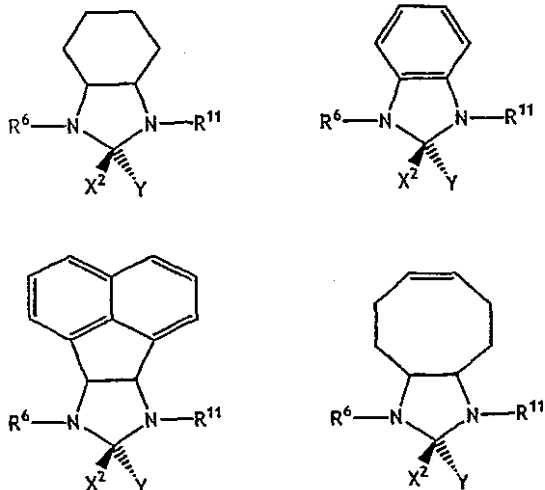
で表されるものである。特に好ましい実施形態では、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシルおよびハロゲンからなる群から選択される。最も好ましい実施形態では、R¹²、R¹³およびR¹⁴は同一であり、かつそれぞれメチルである。

20

【0074】

別の実施形態では、基R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうちのいずれかの基または全部の基は、場合により結合して、置換または非置換の飽和または不飽和環構造を形成してもよい。さらに、R⁶とR¹¹は結合してもよい。不飽和環構造は、芳香族であっても、あるいは、別個の炭素-炭素単結合および二重結合から形成されるものであってもよい。かかる環形成種の例としては、式：

【化28】



30

40

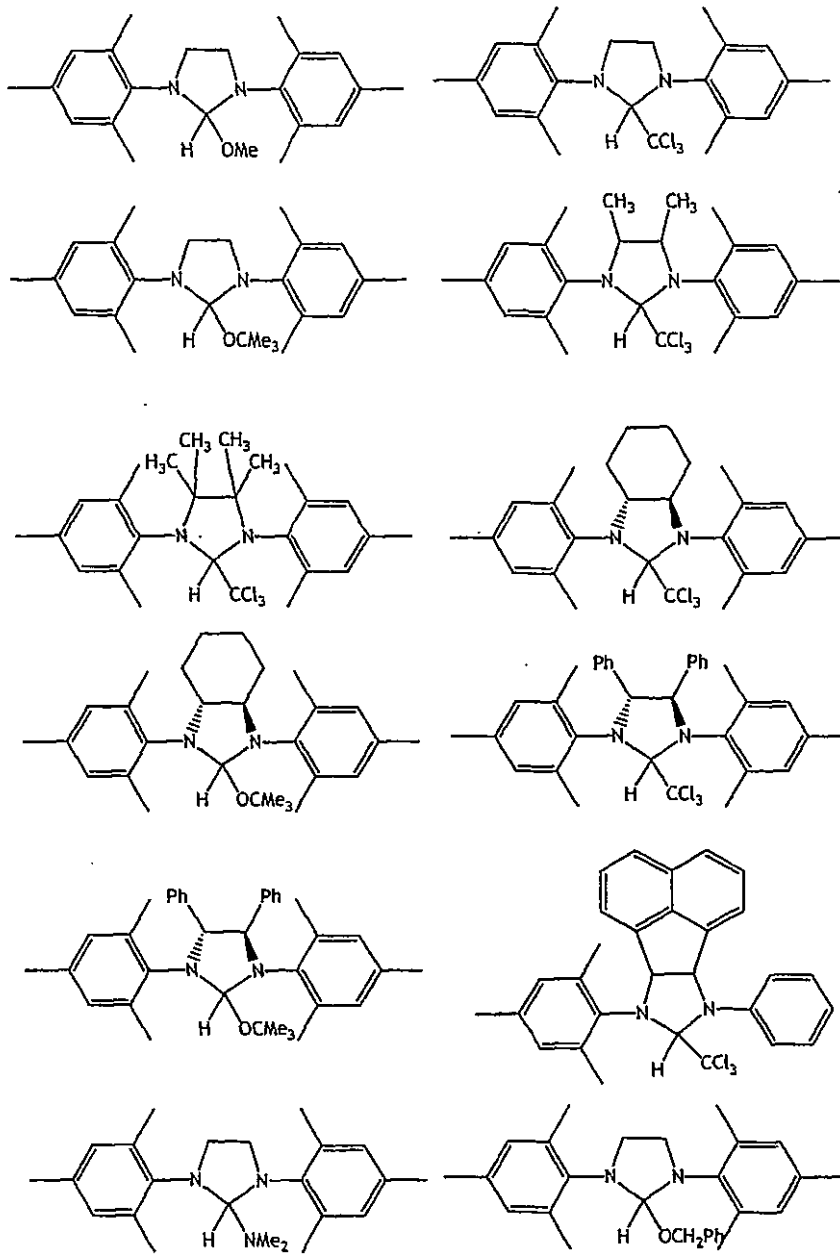
【0075】

で表されるものが挙げられる。

【0076】

本発明で使用される最も好ましい実施形態の例としては、式：

【化29】



10

20

30

【0077】

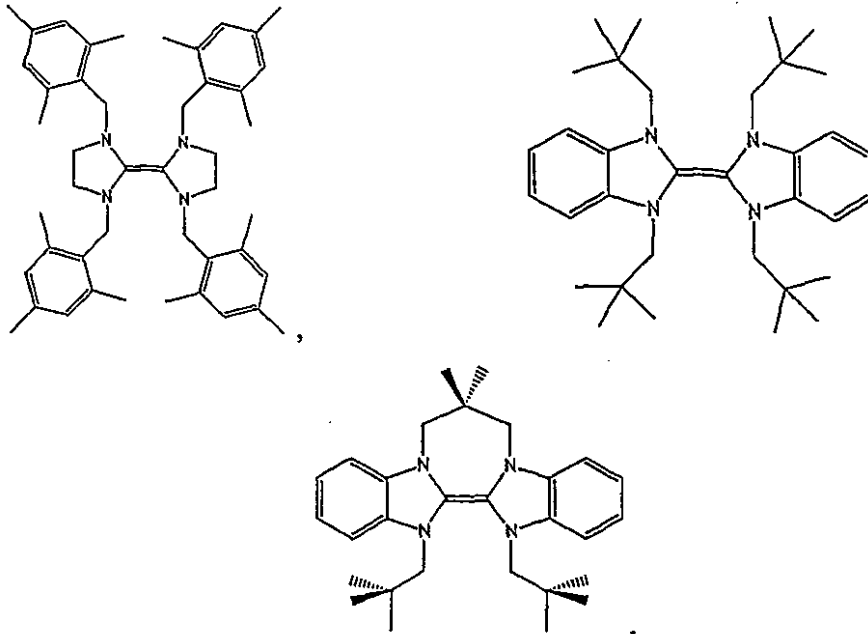
で表されるものが挙げられる。

【0078】

かかるジカルベン種（式中、 X^2 -YはNHCである）の例は、式：

40

【化30】



10

【0079】

で表されるものである。

20

【0080】

テトラアミノエチレン錯体の場合には、炭素-炭素二重結合の強さ(または、二量化に対するカルベン安定性)が、NHC源としてのその有用性を判断するのに使用されるファクターである。

【0081】

NHC-X²-Y種の具体的な例としては、1,3-ジメシチル-2-メトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-エトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-tert-ブトキシ-イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-ベンジルオキシ-イミダゾリジン、1,3-ジフェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3-クロロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-メチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-フルオロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3-メチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-クロロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-ブromoフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-ヨードフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-メトキシフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-エチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-ニトロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3,4-ジメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1-(4-クロロフェニル)-3-フェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1,3-ビス(4-フルオロフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、2-(トリクロロメチル)-1,3-ビス(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル)イミダゾリジン、2-(トリクロロメチル)-1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン、1,3-ジメシチル-2-ジメチルアミノ-イミダゾリジン、1-(1,3-ジメシチル-2-イミダゾリジニル)-ピペリジン、1,3-ジメシチル-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン、および4-(1,3-ジメシチル-2-イミダゾリジニル)-モルホリンが挙げられる。

30

40

【0082】

NHC-X²-Y化合物を脱保護するための温度範囲は、約-50 ~ 約250 であり、好ましくは

50

、約0 ~ 約200 の範囲であり、さらに好ましくは、約50 ~ 約150 の範囲であり、最も好ましくは、約75 ~ 約125 の範囲である。また、無溶剤重合も可能であるが、NHC-X²-Y化合物の熱脱保護に好適な媒体として、極性溶剤および無極性溶剤をとともに使用することができる。特定の溶剤は、安定化NHC-X²-Yの安定性と、開始金属誘導体並びに最終金属開始剤の溶解度にも依存して使用される。好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカリン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o キシレン、m キシレンおよびp キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ならびにヘキサノールが挙げられる。好適な多環式モノマーとしては、ノルボルネン、メチルノルボルネン、ブチルノルボルネン、ヘキシルノルボルネン、デシルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、メチルテトラシクロドデセン、およびテトラシクロドデセン、ならびにそれらのシクロペンタジエン同族体が挙げられる。NHCは、溶液として、あるいはルテニウムまたはオスミウム錯体の存在下で生成することができる。

【0083】

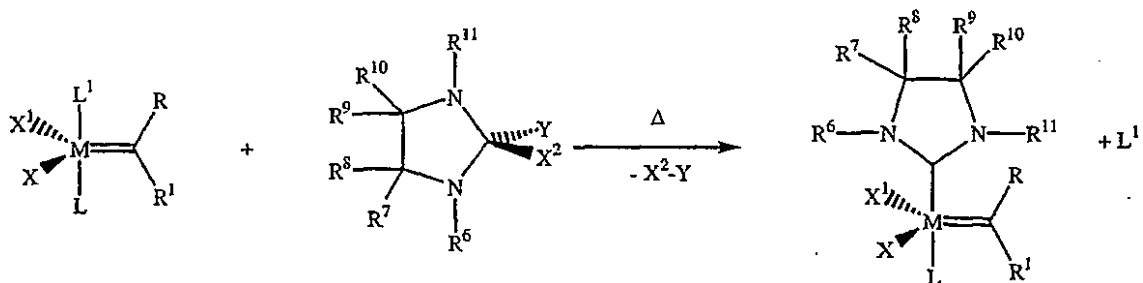
NHC前駆体を脱保護する好ましい方法は、熱エネルギー形態のエネルギー（すなわち、熱）の供給によるものであるが、しかしながら、レーザ、電子ビーム放射、線、プラズマ、音響、紫外線(UV)、またはマイクロ波放射を用いることもできる。

【0084】

次のスキーム10：

スキーム10

【化31】



【0085】

には、不飽和NHC前駆体の熱活性化と配位子交換により、高活性メタセシス開始剤が形成されることが示されている。

【0086】

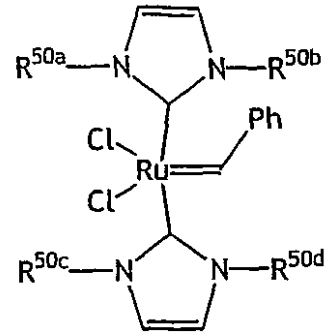
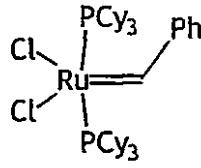
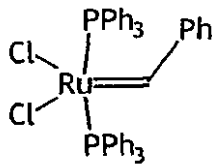
この交換は、溶媒またはモノマー中で行われ得る。一般に、選択するNHCは、脱離基(すなわち、LまたはL¹)よりも高塩基性でなければならない。したがって、例えば、飽和または不飽和NHCは、下記式：

10

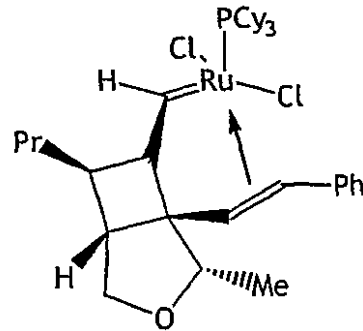
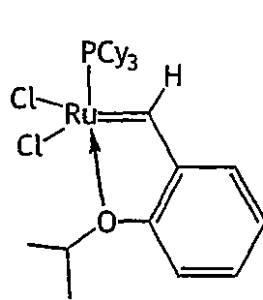
20

30

【化32】



10



20

【0087】

で表される代表的な開始剤種にいずれかのある種ホスフィン(溶媒もしくは反応性モノマー中のもの)、エーテル、またはイミダゾリジン(ここで R^{50a} 、 R^{50b} 、 R^{50c} および R^{50d} は、 R^6 および R^{11} が選択され得る任意の基から選択することができる。好ましくは、これらの例において、 R^{50a} 、 R^{50b} 、 R^{50c} および R^{50d} は、互いに独立して、アルキルまたはアラキル(例えば、ベンジル)であると置き換わることができると予測される。

【0088】

開始剤は、第8族アルキリデン種または集積種(cumulated species)から選択するのが好ましい。さらに、開始剤は、4配位、5配位または6配位であってもよい。6配位開始剤の例は、2001年12月14日出願され、名称が「6配位ルテニウムまたはオスmium金属カルベンメタセシス触媒(Hexacoordinated Ruthenium or Osmium Metal Carbene Metathesis Catalysts)」である米国特許出願、出願番号第10/017,489号(その内容は、参照により本明細書に組み入れる)で確認することができる。

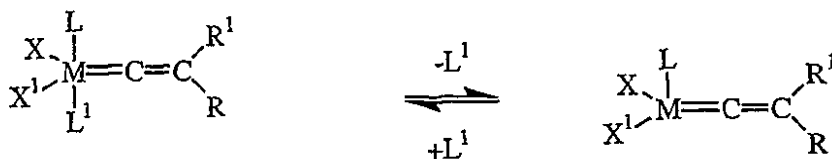
30

【0089】

例えば、次のスキーム11:

スキーム11

【化33】



40

【0090】

に記載したように、5配位錯体からLまたは L^1 配位子が脱離することによりメタセシス活性4配位種が形成され得る。

50

【0091】

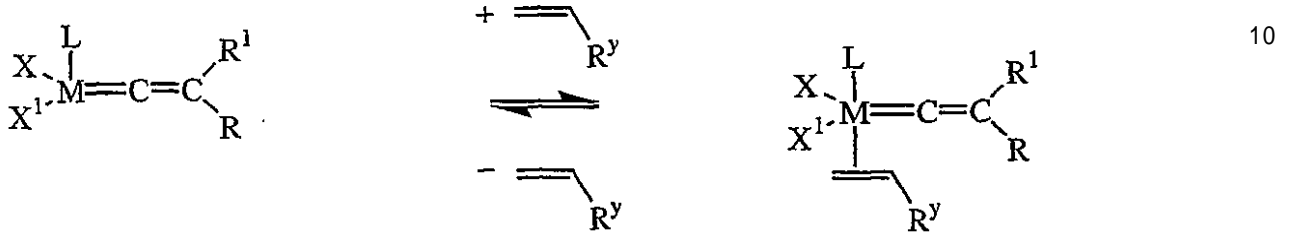
また、スキーム11で示すように、LまたはL¹配位子が4配位種に結合して、5配位錯体が形成され得る。

【0092】

次いで、4配位種は、オレフィン存在下の場合、スキーム12：

スキーム12

【化34】

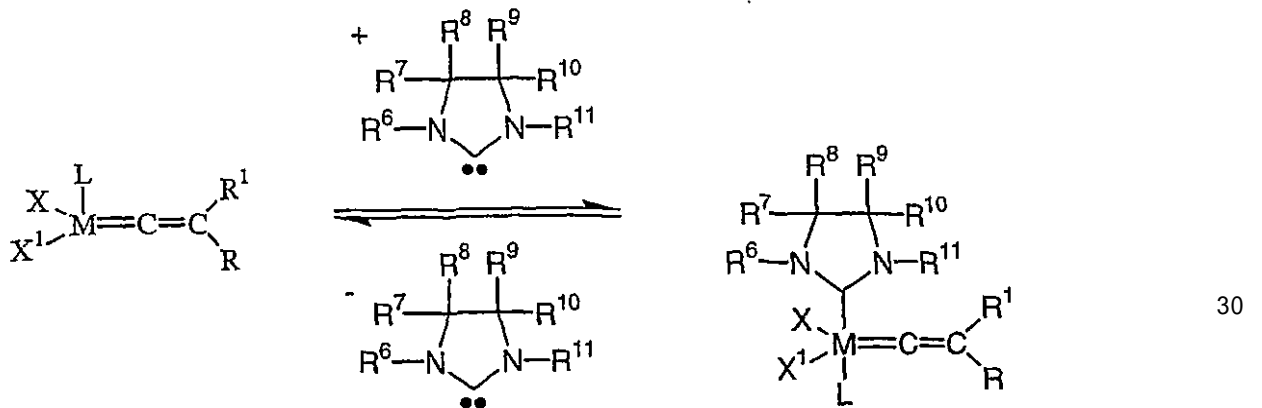


【0093】

に示すように重合を開始することができ、あるいは、保護NHC(脱保護され、またはX²およびYが脱離して遊離NHC配位子またはカルベンが形成されている)の存在下の場合、スキーム13：

スキーム13

【化35】



【0094】

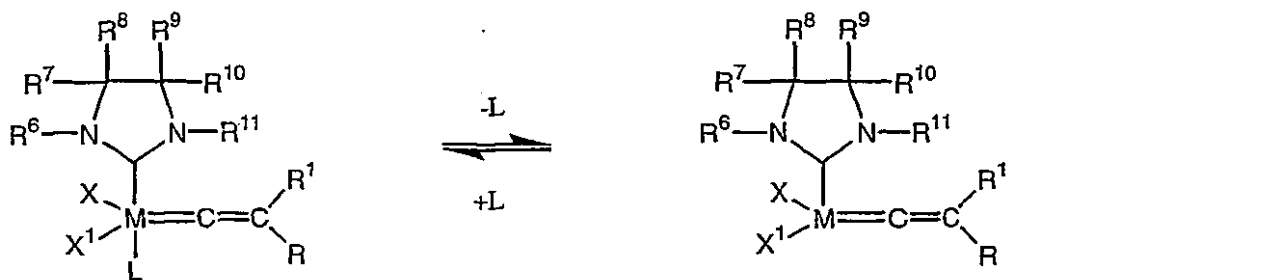
に示すように、NHCベースの5配位錯体を形成することができる。

【0095】

次いで、スキーム14：

スキーム14

【化36】



【0096】

10

20

30

40

50

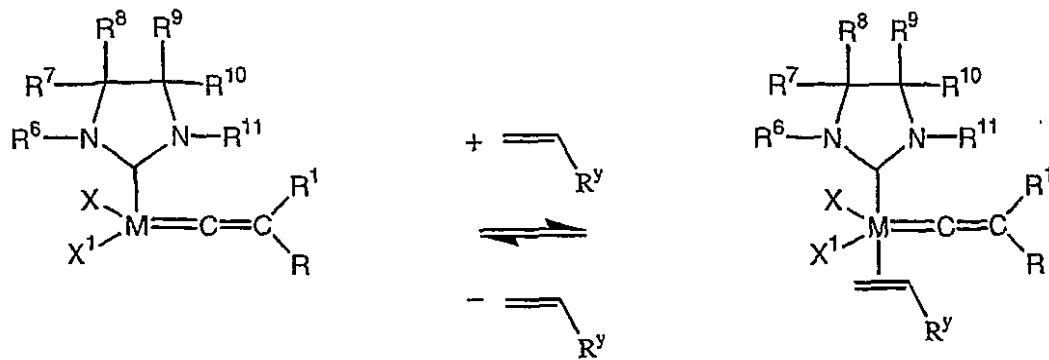
に示すように、5配位NHC錯体はL配位子を脱離してメタセシス活性4配位NHC種を形成することができる。

【0097】

次いで、4配位NHC種は、スキーム15：

スキーム15

【化37】



10

【0098】

に示すように、オレフィン存在下の場合、重合を開始し得る。

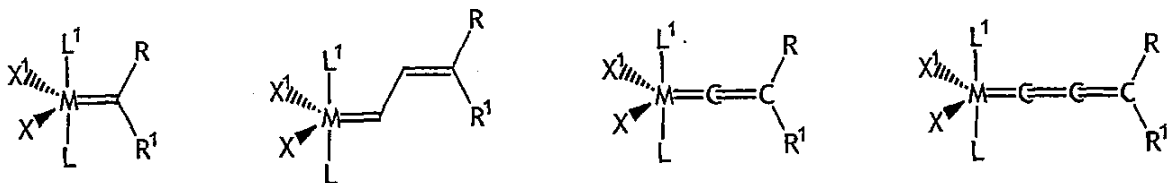
【0099】

あるいは、保護NHCの存在下における4配位種は、配位子交換によってNHC4配位種を形成することができ、次いで、オレフィンおよびエネルギー存在下の場合、中間体5配位錯体を形成する必要なく重合を開始し得る。

【0100】

さらに好ましくは、脱離基(すなわち、LまたはL¹)がNHCによって置換可能な場合、開始剤は次の一般式：

【化38】



30

【0101】

で表されるものである。

【0102】

メタセシス触媒に関する上記一般式において、

Mは、好ましくはルテニウムまたはオスミウムであり；

XおよびX¹は、互いに独立して、任意の陰イオン性配位子、好ましくはCl、Br、I、CH₃CO₂およびCF₃CO₂であり；

LおよびL¹は、互いに独立して、任意の中性電子供与体配位子(例えば、ルイス塩基)であり、この場合、LまたはL¹のいずれかは、形成されるNHC配位子で置換されていてもよく；

RおよびR¹は、好ましくは、互いに独立して、水素、または、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、アリーロキシ、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、C₁-C₂₀アルキルスルフィニルおよびシリルからなる群から選択される置換基である。場合によっては、置換基R

50

および R^1 のそれぞれは、 C_1-C_{10} アルキル、 C_1-C_{10} アルコキシおよびアリールからなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよく、そしてまた、それらの基はそれぞれ、ハロゲン、 C_1-C_5 アルキル、 C_1-C_5 アルコキシおよびフェニルから選択される1個または複数個の基でさらに置換されていてもよい。また、いずれの触媒配位子も、さらに1個または複数個の官能基を含んでいてもよい。好適な官能基の例としては、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、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、イミド(imide)、イミド(imido)、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、アセタール、ケタール、ポロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニルおよびハロゲンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

【0103】

これらの触媒の好ましい実施形態では、 R 置換基は水素であり、かつ R^1 置換基は、 C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニルおよびアリールからなる群から選択される。より好ましい実施形態では、 R^1 置換基は、フェニル、メチル、ビニル、イソプロピル、またはtert-ブチルであり、これらはそれぞれ、場合によっては C_1-C_5 アルキル、 C_1-C_5 アルコキシ、フェニル、および官能基からなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい。特に好ましい実施形態では、 R^1 は、場合によっては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、 NO_2 、 $-NMe_2$ 、メチル、メトキシおよびフェニルからなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよい、ビニルまたはtert-ブチルまたはフェニルである。

20

【0104】

これらの触媒の好ましい実施形態では、 X および X^1 は、互いに独立して、水素、ハロゲン化物、あるいは次の基、すなわち、 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、アリールスルホネート、 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種である。場合によっては、 X および X^1 は、 C_1-C_{10} アルキル、 C_1-C_{10} アルコキシおよびアリールからなる群から選択される1個または複数個の成分で置換されていてもよく、これらの基はそれぞれ、ハロゲン、 C_1-C_5 アルキル、 C_1-C_5 アルコキシおよびフェニルから選択される1個または複数個の基でさらに置換されていてもよい。さらに好ましい実施形態では、 X および X^1 は、ハロゲン化物、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である。さらにより好ましい実施形態では、 X および X^1 は、それぞれハロゲン化物、 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、またはトリフルオロメタンスルホネートである。最も好ましい実施形態では、 X および X^1 は、それぞれ塩化物である。

30

【0105】

これらの触媒の好ましい実施形態では、 L および L^1 は、互いに独立して、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、スチピン、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、チオエーテル、および複素環カルベンからなる群から選択される。より好ましい実施形態では、 L および L^1 は、式： $PR^3R^4R^5$ （式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、アリールまたは C_1-C_{10} アルキルであり、特に、第一級アルキル、第二級アルキルまたはシクロアルキルである）で表されるホスフィンである。

40

【0106】

最も好ましい実施形態では、 L および L^1 は、それぞれ、 $P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $P(\text{シクロペンチル})_3$ 、 $P(\text{イソプロピル})_3$ 、 $P(\text{sec-ブチル})$ および $P(\text{フェニル})_3$ からなる群から選択される。

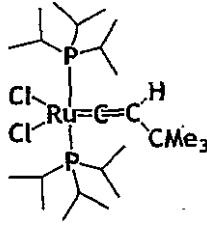
【0107】

50

熱活性化NHC前駆体を有する有用な好ましい開始剤は、次の化合物(それらの近似の分子量により呼称)：

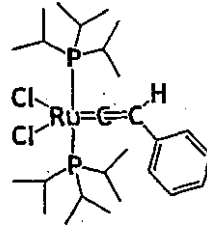
【化39】

Ru 575

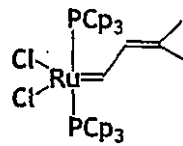


10

Ru 595



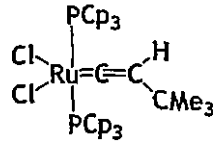
Ru 716



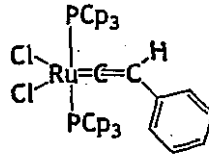
20

【0108】

Ru 731

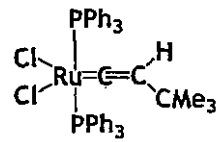


Ru 751

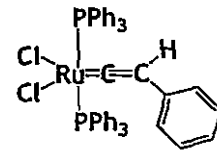


10

Ru 779

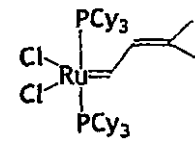


Ru 799

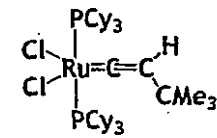


20

Ru 801

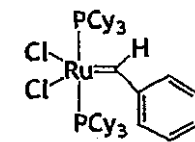


Ru 815

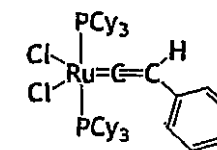


30

Ru 823

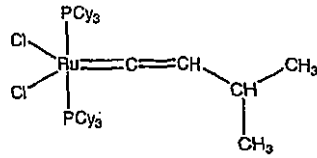
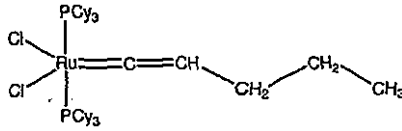


Ru 835

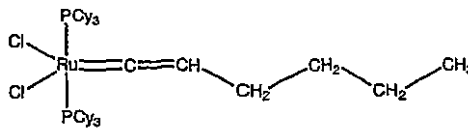


40

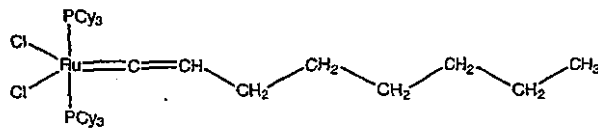
【 0 1 0 9 】

Ru 801(B)**Ru 801(C)**

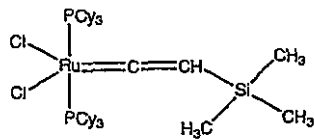
10

Ru 815(B)

20

Ru 843

30

Ru 831

【 0 1 1 0 】

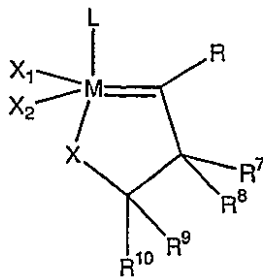
から選択することができる。

【 0 1 1 1 】

NHC-X²-Y種と混合されるべきRuまたはOs開始剤の好ましい例は、式：

40

【化40】



10

【0112】

(式中、

MはRuまたはOsであり；

X¹およびX²は、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、ヨウ化物(I)、チオシアネート(SCN)、シアン化物(CN)、カルボキシレート(OC(O)R)、トリフルオロ酢酸(OC(O)CF₃)、トリフレート(O₃SCF₃)、トリフルイミド(N(SO₂CF₃)₂)、アセチルアセトネート(acac)、アルコキシド(RO)、アリールオキシド(ArO)、およびトシレート(O₃SC₆H₄CH₃)からなる群から独立して選択される任意の陰イオン性配位子を表わし；

Xは金属中心に結合可能な官能基であり、かつ、炭素骨格によって開始剤のアルキリデン部分(「開始」の部位と、その後の歪んだ環の「触媒」開環の部位)に結合するものでもあり；また、式中、Xは、アルコキシ(-OR)、チオオキシ(-SR)、ホスフィン(-PR₂)、ホスフィン(-P(O)R₂)、アミド(-NR₂)、アルシン(-AsR₂)、スチベン(-SbR₂)、アルケン(-CR=CR₂)、アルキン(-CCR)、カルボキシレート(-OC(O)R)、アセテート(-C(O)OR)、スルフィニル(-S(O)R)、スルホニル(-S(O)R)、スルホネート(-OS(O)₂R)、ケト(-C(O)R)、アルデヒド(-C(O)H)、およびイミド(-C=N-RまたはC=N=R)からなる群から選択され；

20

Lは電子供与体であり、その場合、電子供与体は、陰イオン、中性、ラジカル、または陽イオンであってよい。代表的な電子供与体は中性であり、例えば、イミダゾールカルベン、ピリジン、エーテル、アミン、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、およびホスファイトである。ホスフィン、本発明において好ましい配位子である。トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィンよりも好ましい。さらに好ましいホスフィン、

30

【0113】

R、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、前に定義したとおりである。好ましくは、R、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立して、水素またはヒドロカルビルまたはシリル基からなる群から選択され、C₁-C₂₀アルキル、C₂-C₂₀からなる群から選択される。さらに好ましくは、R、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立して、水素、ヒドロカルビル、多環式基、縮合多環式基、またはシリル基である。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰が結合する炭素原子がビニルまたは芳香族結合を形成する場合、これらの基のうち2個の基のみが必要である。代表的な多環式および縮合多環式環構造は、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンゼンまたはナフタリンなどである。))

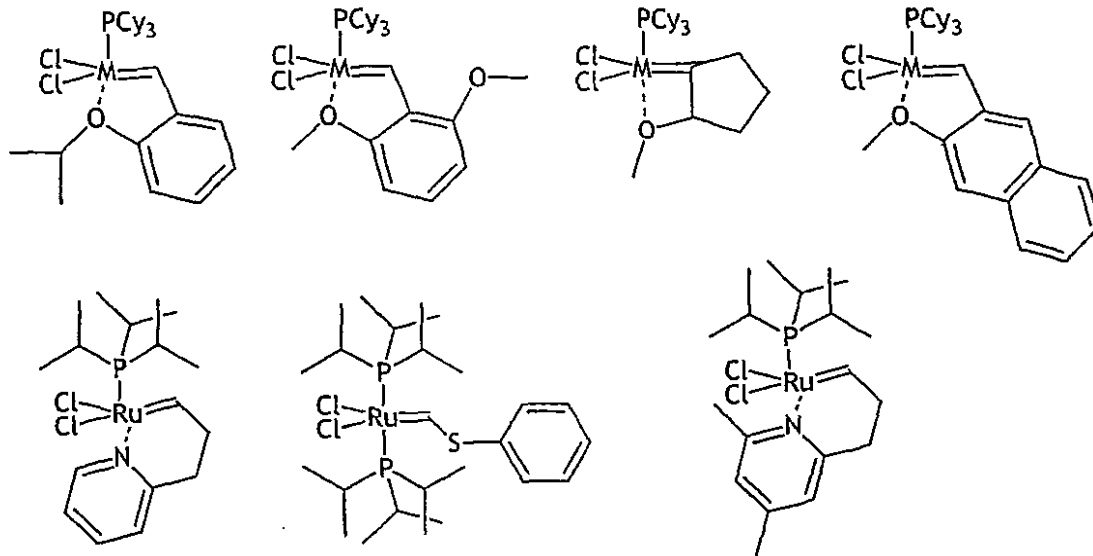
40

で表されるものである。

【0114】

NHC-X²-Y種と混合されるべきRuまたはOs開始剤の例は、次の構造：

【化 4 1】



10

【 0 1 1 5 】

で表されるものである。

20

【 0 1 1 6 】

錯体 $\text{RuX}_2(\text{PPh}_3)_3$ (XはCl、Brである)を、室温で24時間にわたりベンゼン中で過剰の $\text{HC}(\text{CMe}_3)_2$ と反応させることにより、式： $\text{RuX}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{C}=\text{CHCMe}_3)$ で表されるピニリデン錯体が得られる。関連する化学反応および触媒作用において、式： $\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{C}=\text{CHCMe}_3)$ (RはPh、iPr、Cy(シクロヘキシル)およびCp(シクロペンチル)である)で表されるピニリデンルテニウム錯体は、ROMPまたはノルボルネン誘導体用の良好な触媒前駆体であることが証明された。これらの種は、普及しているグラブス(Grubbs)開始剤と比較した場合、触媒効率が非常に低いと論じられている。R=Phを有するピニリデンの錯体は、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ と tert-ブチルアセチレンとを反応させることによって調製され；配位子交換を使用して、i-Pr、CyおよびCp錯体が得られる。さらに、80 で、 $[\text{RuCl}_2(\text{p-シメン})]_2$ 、ホスフィン(2当量/Ru)、およびアルキン(1当量/Ru)のトルエン溶液を加熱することによって、高収率で各種 $\text{RuX}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R})$ 種を調製し、対応するピニリデン種を選択的に形成することができる。

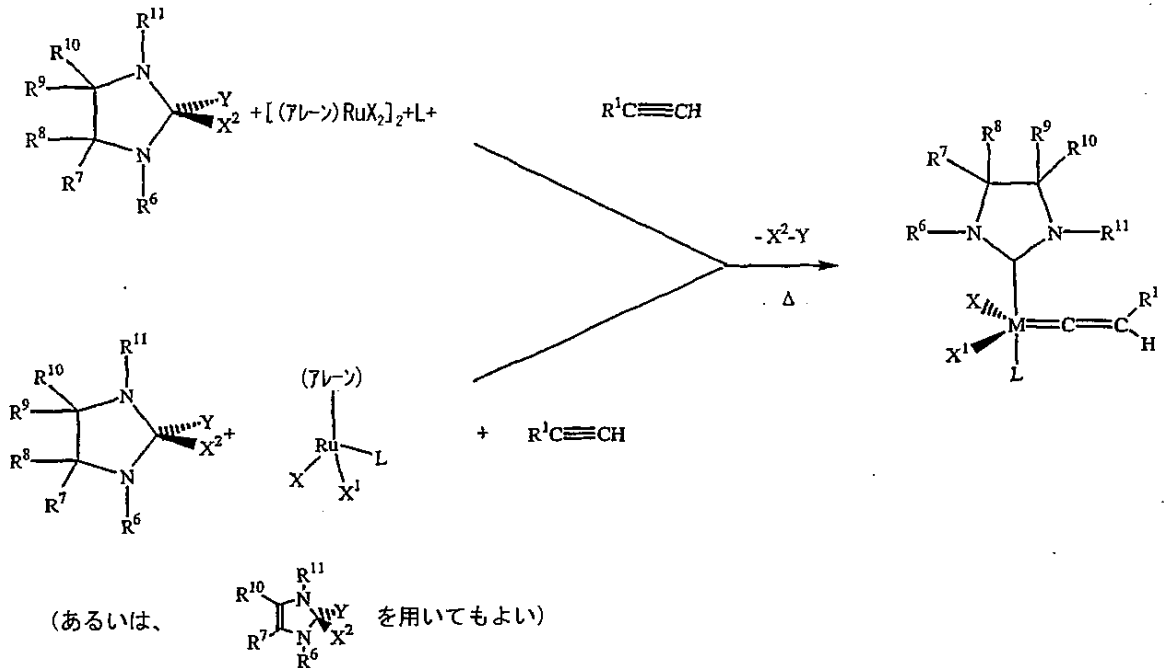
30

【 0 1 1 7 】

一方、本発明はまた、スキーム：

スキーム16

【化42】



10

20

【0118】

に示すように、上述した条件と同様の条件下、NHC含有ルテニウムアルキリデン誘導体を生成する方法として、NHCのin-situ生成および熱脱保護を用いることを提供する。

【0119】

上記反応で用いる中性電子供与体(L)は、PMe₃、PPhMe₂、PEt₃、P(OMe)₃、PPh₂Me、PPh₂Et、PBz₃、PCyPh₂、P-i-Bu₃、P(4-CH₃OC₆H₄)₃、P(4-CH₃OC₆H₄)₃、P(4-FC₆H₄)₃、P(4-ClC₆H₄)₃、P(4-CF₃C₆H₄)₃、PCy₃、PCp₃、PCy₂Ph、P(OPh)₃、P-i-PR₃、およびPPh₃から選択することができる。好ましいLは、トリフェニルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンおよびトリシクロペンチルホスフィン(PCp₃)から選択される。アレーン=ベンゼンを含有するヒドロカルビルは、すなわち、ベンゼン、p-シメン、キシレン、トルエンである。好ましいアレーンは、p-シメンである。

30

【0120】

米国特許第6,107,420号(この特許の内容は、参照により本明細書に組み入れる)には、多数のRuX₂(PR₃)₂(=C=C(H)R)種の合成と、かかる種が環式オレフィン存在下、いかにして熱により開始され得るかが記載されている。この同じ発行特許には、上記スキームに記載したものと類似のピニリデン誘導体、すなわち、RuCl₂(Imes)(PCy₃)(=C=C(H)-CMe₃)が記載されている。

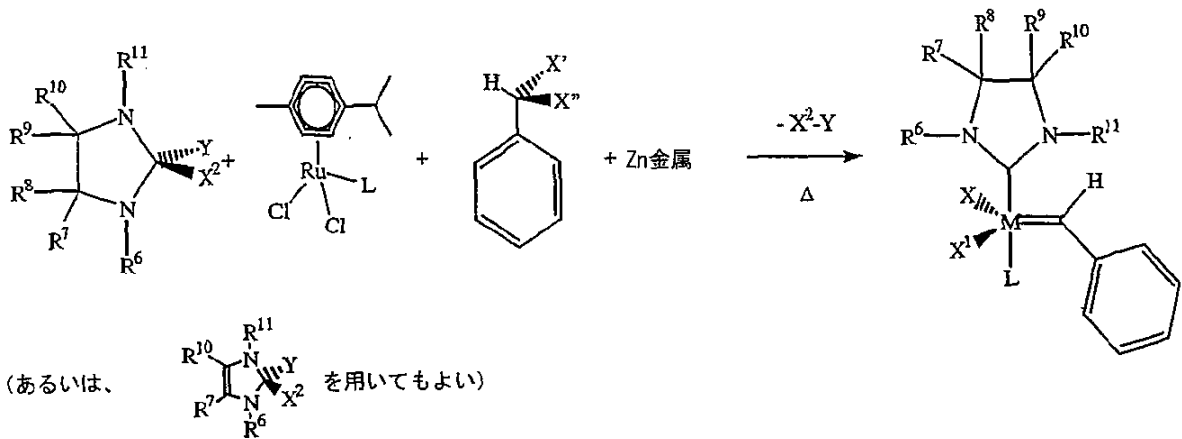
【0121】

下記のスキーム17:

スキーム17

40

【化43】



10

【0122】

では、さらに熱脱保護可能なNHCを使用し、1当量の好適なルイス塩基および、 α -ジハロ置換トルエンを用いてin situでNHCを調製する。

【0123】

上記反応で使用される中性電子供与体(L)は、 PMe_3 、 PPhMe_2 、 PEt_3 、 P(OMe)_3 、 PPh_2Me 、 PPh_2Et 、 PBz_3 、 PCyPh_2 、 $\text{P-}i\text{-Bu}_3$ 、 $\text{P(4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P(4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P(4-FC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P(4-ClC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P(4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 PCy_3 、 PCp_3 、 PCy_2Ph 、 P(OPh)_3 、 $\text{P-}i\text{-PR}_3$ 、および PPh_3 から選択してもよい。好ましいLは、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、トリシクロヘキシルホスフィン(PCy_3)、トリイソプロピルホスフィン($\text{P-}i\text{-PR}_3$)およびトリシクロペンチルホスフィン(PCp_3)から選択される。X'およびX''は、前に定義したとおり、XおよびX'と同一の基から選択することができる。

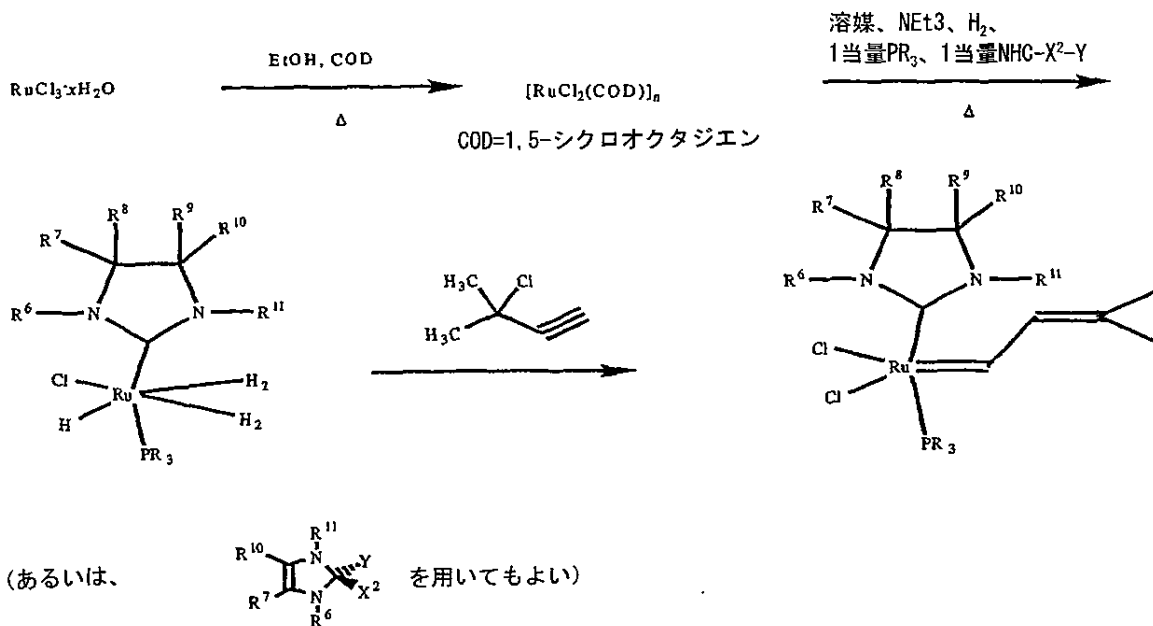
20

【0124】

さらに、スキーム18：

スキーム18

【化44】



30

40

【0125】

は、適当な脱保護可能なNHCおよび溶媒を選択することを条件とする、NHC/ PR_3 混合種を得る別経路である。NHCは、前に論じた任意のNHCであってよい。溶媒としては、ペンタン、

50

ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンなどのアルカンおよびシクロアルカン溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパンおよび1-クロロペンタンなどのハロゲン化アルカン溶媒；THFおよびジエチルエーテルなどのエーテル；ベンゼン、キシレン、トルエン、メシチレン、クロロベンゼンおよびo-ジクロロベンゼンなどの芳香族溶媒；第一級、第二級および第三級アルコール、ならびにフレオン(Freon) (登録商標)112などのハロゲン化炭素溶媒；およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、o-ジフルオロベンゼン、p-ジフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、o-、m-およびp-キシレン、メシチレン、シクロヘキサン、THF、ジクロロメタン、液体ゴム、および液体酸化防止剤が挙げられる。より好ましい溶媒としては、第二級アルコールおよび第三級アルコールが挙げられ、前記アルコールは、式： $\text{HC}(\text{R}^{40})(\text{R}^{41})\text{OH}$ または $\text{R}^{40}\text{C}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})\text{OH}$ (式中、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別のもの、すなわち、 C_1 - C_{20} アルキル、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換された C_4 - C_{12} シクロアルキル、あるいは非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換された C_6 - C_{16} アリール、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換された C_7 - C_{16} アリールアルキルであるか；あるいは、基 R^{40} と基 R^{41} は、一緒になって、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換されたテトラまたはペンタメチレン、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換されており、かつ、1個または2個の1,2-フェニレンと縮合したテトラまたはペンタメチレンを形成しており、 R^{42} は上記に定義したとおりである)で表される化合物であってよい。好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別の基、すなわち、 C_1 - C_{20} アルキル、あるいは、 C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ により、もしくは C_1 - C_6 により非置換または置換の C_4 - C_{12} シクロアルキルである。さらに好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別の基、 C_1 - C_{20} アルキルまたは C_4 - C_{12} シクロアルキルである。最も好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよびsec-ブチルである。

【0126】

ホスフィン含有ルテニウムオレフィンメタセシス開始剤の触媒活性は、これらの熱脱保護NHCを付加することにより顕著に改善することができる。これは、重合発熱が約200を超過する場合、DCPDの開環メタセシス重合(ROMP)に有用である。というのは、NHCの保護形態が反応の間に、また、重合の完了時に脱保護され、NHCがホスフィンの場合よりも高い温度で、より効果的にROMP触媒を安定化させることができるからである。例えば、 $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2)$ の混合物へ化合物(I)を添加することによって、良好な変換をなお維持しながら、ルテニウム含有量を通常用いられる7,500:1(DCPD:Ru(モル比))からより好ましくは40,000:1まで低下させることができる(実施例を参照)。したがって、個別のNHC含有開始剤を分離する必要なく、かつ、遊離ホスフィン配位子存在下で、ROMP活性を高めることができる。

【0127】

また、Aタイプ開始剤系の反応性は、トリフェニルホスフィンまたはトリフェニルホスファイトなどの中性電子供与体配位子を添加することによってさらに変更することができる。それにより、ゲル化時間および発熱時間を低温にてより長い時間遅延させることができる。しかしながら、一旦発熱反応が起こったならば、より活性の高いNHC金属カルベンメタセシス触媒のin-situ生成により完全変換が達成される。

【0128】

次のスキーム19~22:

スキーム19

10

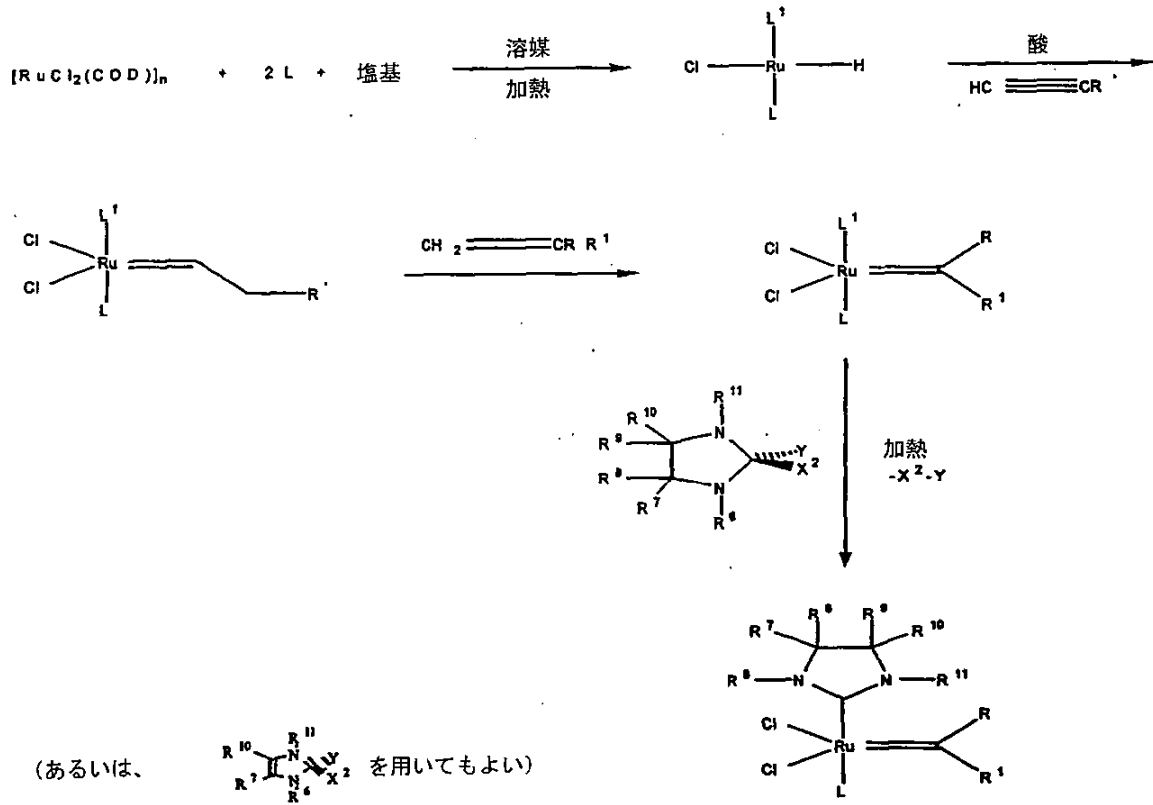
20

30

40

50

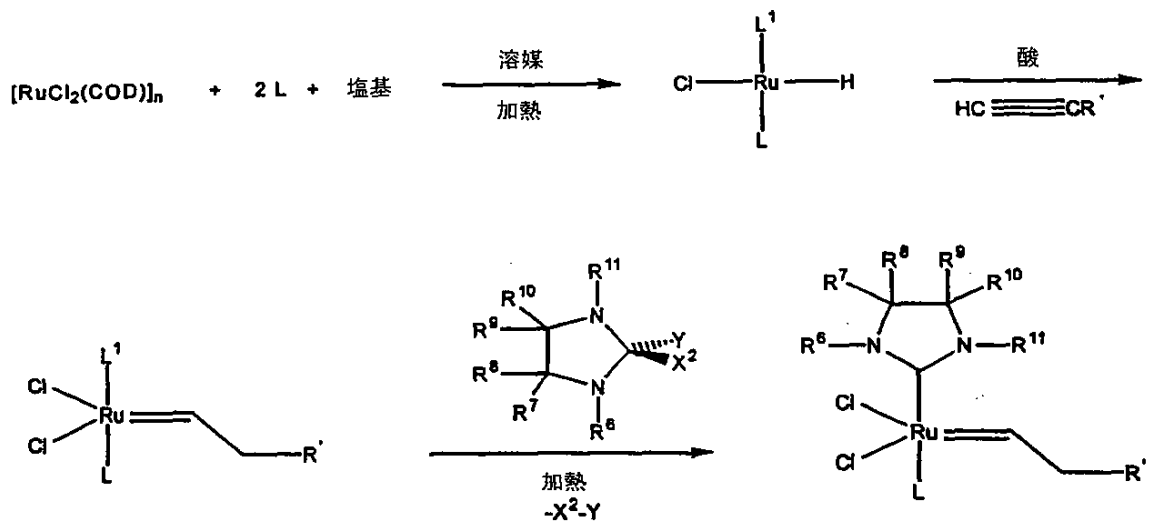
【化45】



10

20

【0129】
スキーム20
【化46】

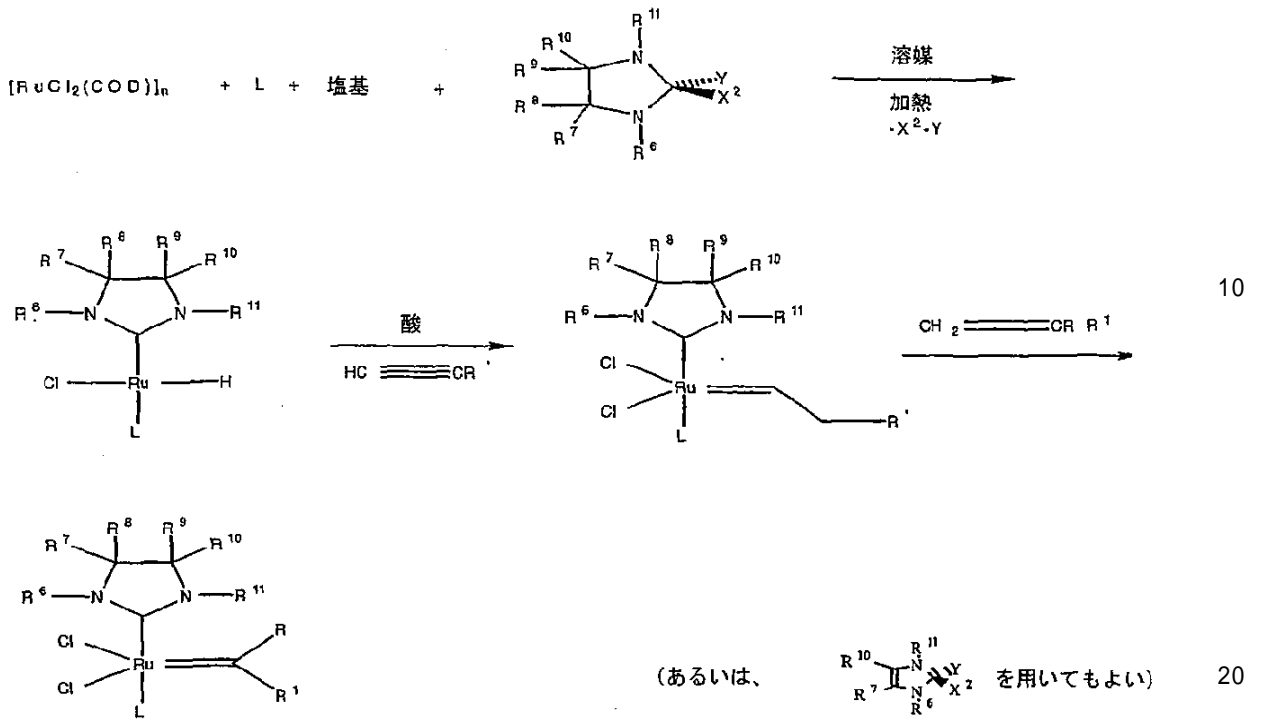


30

40

【0130】
スキーム21

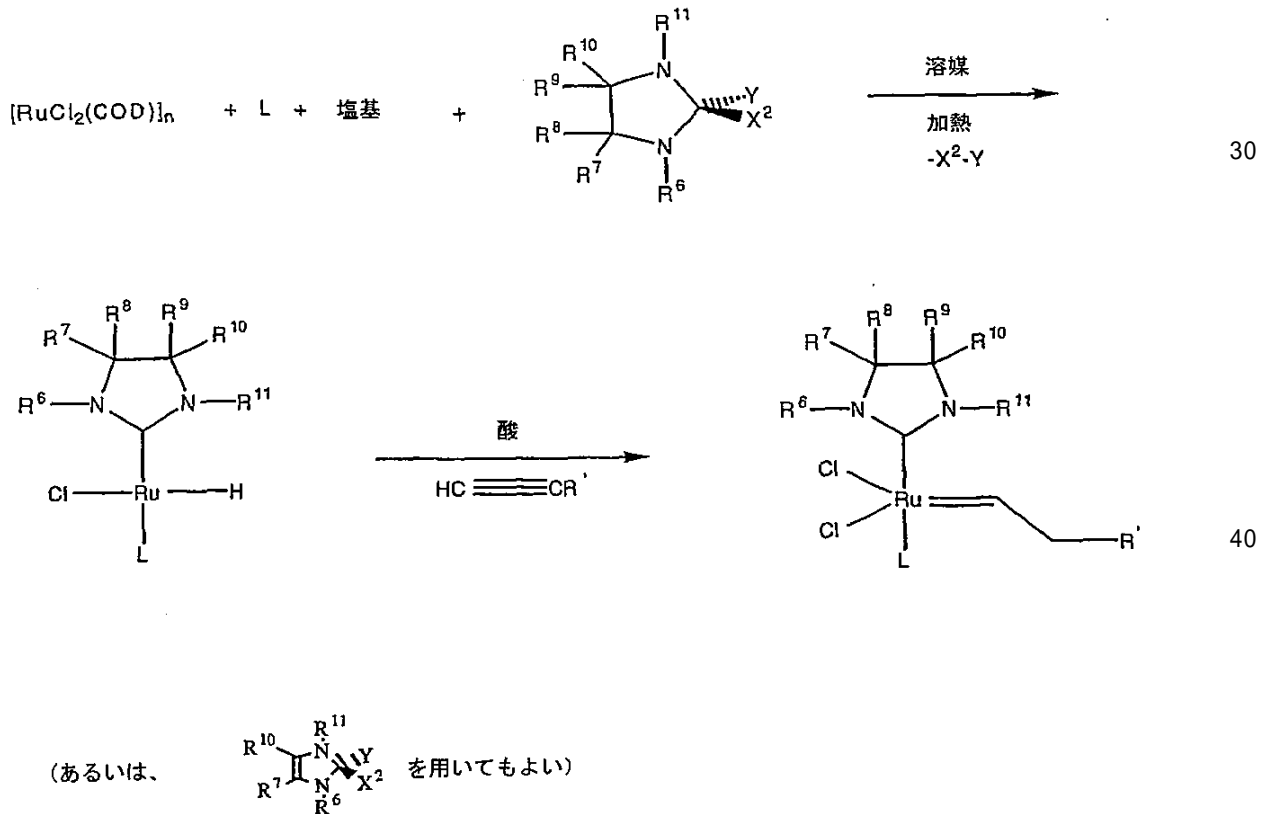
【化47】



【0131】

スキーム22

【化48】



【0132】

においては、任意の塩基(プロトン受容体)および任意の酸(プロトン供与体)が好適である。好ましい塩基は水よりも塩基性が大きいものである。例としては、第三級アミン、金属

水酸化物、金属アルコラート、金属フェノラートがある。好ましい塩基は、トリエチルアミン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、KOH、NaOH、KO-tert-ブチルおよびNaO-メチルであり、特にトリエチルアミンおよびジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンが好ましい。好ましい酸は、ハロゲン化水素酸である。例えば、HF、HCl、HBrおよびHIからなる群から選択され、特に好ましくは、HClおよびHBrである。

【0133】

スキーム19~22では、好適な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンなどのアルカンおよびシクロアルカン溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパンおよび1-クロロペンタンなどのハロゲン化アルカン溶媒；THFおよびジエチルエーテルなどのエーテル；ベンゼン、キシレン、トルエン、メシチレン、クロロベンゼンおよびo-ジクロロベンゼンなどの芳香族溶媒；第一級、第二級および第三級アルコール、ならびにフレオン（Freon）（登録商標）112などのハロゲン化炭素溶媒；ならびにそれらの混合物が挙げられる。好ましい溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、o-ジフルオロベンゼン、p-ジフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、o-、m-およびp-キシレン、メシチレン、シクロヘキサン、THF、ジクロロメタン、液体ゴム、ならびに液体酸化防止剤が挙げられる。さらに好ましい溶媒としては、式： $HC(R^{40})(R^{41})OH$ または $R^{40}C(R^{41})(R^{42})OH$ （式中、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別のもの、すなわち、 C_1 - C_{20} アルキル、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換された C_4 - C_{12} シクロアルキル、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換された C_6 - C_{16} アリール、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換されたテトラまたはペンタメチレン、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ もしくは C_1 - C_6 アルコキシにより置換されており、かつ、1個または2個の1,2-フェニレンと縮合しているテトラまたはペンタメチレンを形成しており、 R^{42} は上記に定義したとおりである）で表される化合物であってよい。好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別の基、すなわち、 C_1 - C_{20} アルキル、あるいは、非置換のまたは C_1 - C_6 アルキル、 C_1 - C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ もしくは C_1 - C_6 により置換された C_4 - C_{12} シクロアルキルである。さらに好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、別の基、 C_1 - C_{20} アルキルまたは C_4 - C_{12} シクロアルキルである。最も好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよびsec-ブチルである。

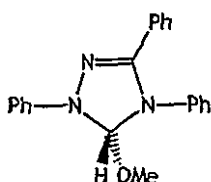
【0134】

スキーム19~22において、L、 L^1 、R、 R^1 は、前に定義したとおりである。 R' は、Rまたは R^1 が選択され得る任意の基から選択することができる。さらに、保護NHC- X^2 -Yは、前に定義したとおり、任意の保護NHC- X^2 -Yであり得る。

【0135】

同様に、本発明は、次のトリアゾール：

【化49】



10

20

30

40

50

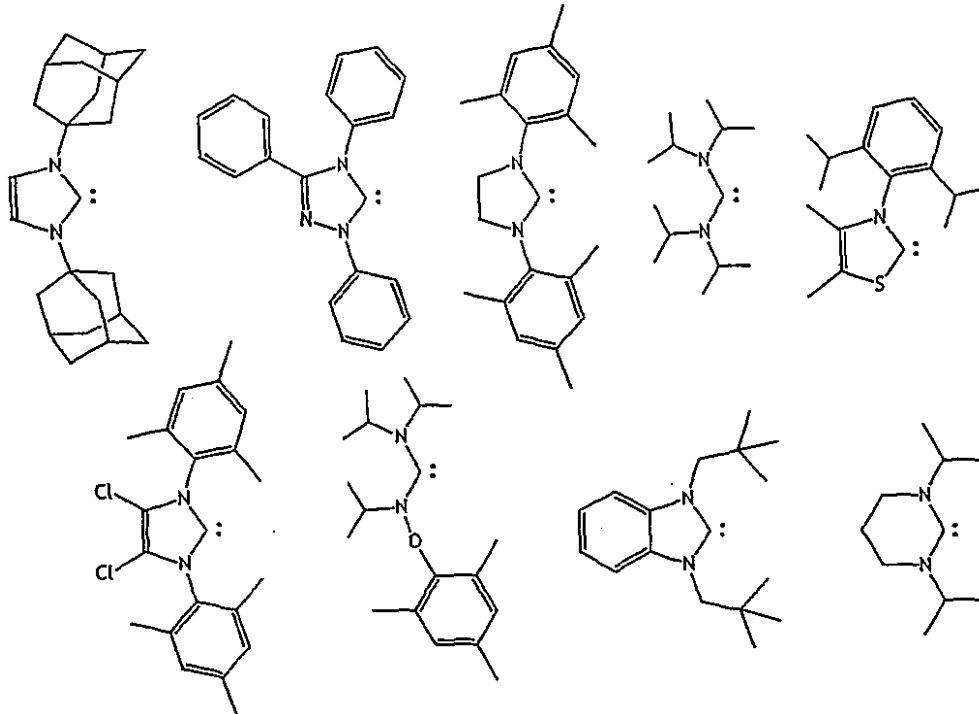
【0136】

をDCPD中、ホスフィンベースRuアルキリデンの混合物に添加することにより、系に添加すべきRu開始剤濃度を低下させることができることを提供する。というのは、メタノールがメトキシドからin-situ除去されることによって、より活性の高い触媒が形成されるからである。

【0137】

あるいは、任意の安定カルベン：

【化50】



10

20

【0138】

を開始剤と混合し、触媒効率の改善を達成してもよい。

30

【0139】

反応熱力学

NHC- X^2 -Yの脱保護の成功は、ある程度、環式オレフィンの重合中に放出されるエネルギーの量に左右される。エネルギーがより速く放出され、かつより多くのエネルギーが放出されると、NHCの臨界濃度がより形成されやすい。

【0140】

例えば、ジシクロペンタジエン(DCPD)の開環メタセシス重合(ROMP)中、環の歪みが解除されると、約180 の共起重合発熱が生じる。in situ生成ポリマーの内部温度は、ポリDCPDのガラス転移温度($T_g=150$)を超える。したがって、ある重合反応では、この重合発熱と温度エクスカッションにより、モノマーからポリマーへの優れた変換が得られる。本発明では、好ましくは、ポリマー配合物の内部温度はNHC- X^2 -Y種の脱保護温度付近まで上昇すべきである。

40

【0141】

できるだけ多くの重合エネルギーを利用し、それによって終了まで脱保護反応を行い、それと同時にモノマーをポリマーへ変換するには、好ましくは、モノマーの単位質量当たりの重合エンタルピーは高いほうがよい。ROMP中の重合エネルギーすべての放出、あるいはポリマーの内部温度がほぼそのガラス転移温度に達するか、それ以上になるような付加重合を達成することが望ましい。言い換えれば、モノマーの単位質量中の二重結合濃度が高くなるほど、潜在的な重合発熱エネルギーが高まる。したがって、炭素対ノルボルネン二重結合比が低いモノマーを有していることが望ましい。例えば、ノルボルネン中の炭素

50

原子対二重結合比は7である。ヘプチルノルボルネンでは、その比は14である。したがって、ある量のノルボルネンを重合すると、ヘプチルノルボルネンの約2倍の内部温度に達するものと予想される。ポリ環式オレフィン重合については、重合反応時間枠は、好ましくは、形成されているポリマーの内部温度が確実に高温に達することができるように短くすべきである。

【0142】

炭素対ノルボルネン結合比が低いモノマーは、ノルボルネン(比が7)、ジメタノヘキサヒドロナフタレン(TDD)(比が6)、およびノルボルナジエン二量体(比が7)であり、これらが本発明において好ましい。さらに、最終ポリマーのガラス転移温度もまた、出発原料のモノマーの特質の選択において重要である。

10

【0143】

モノマー

本発明のNHC-X²-Y誘導開始剤系は、重合環式および線状繰り返し単位を含む広範囲のポリマーの調製に好適である。環式オレフィンベースのポリマーは、触媒量の開始剤とNHC前駆体混合物の存在下、ポリシクロオレフィンモノマーを開環メタセシス重合または付加重合することにより調製される。モノマーは、溶媒の存在または非存在下で重合することができる。

【0144】

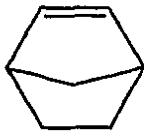
環式オレフィンは、その単純オレフィン、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、5-アセトキシシクロオクテン、5-ヒドロキシシクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロテトラエン、シクロデセンおよびシクロドデセンなどである。

20

【0145】

本明細書において、用語「ポリシクロオレフィン」、「多環式」、および「ノルボルネン型」モノマーは同義で使用し、モノマーは、次式：

【化51】



30

【0146】

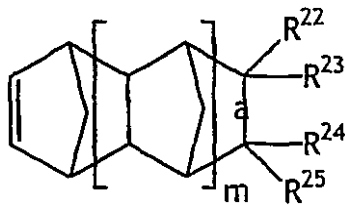
に示すような少なくとも1個のノルボルネン部分を含むことを意味する。

【0147】

本発明の最も単純な多環式モノマーは、二環式モノマーであるビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであり、一般にノルボルネンと称する。ノルボルネン型モノマーという用語は、ノルボルネン、置換ノルボルネン、および置換および非置換のそれらの任意の高級環式誘導体(ただし、モノマーが少なくとも1個のノルボルネンまたは置換ノルボルネン部分を含んでいる場合に限る)を含むことを意味する。置換ノルボルネンおよびそれらの高級環式誘導体は、1個または複数個のペンダントヒドロカルビル置換基、あるいは1個または複数個のペンダント官能基を含んでいる。ノルボルネン型モノマーは、以下の構造：

40

【化52】



【0148】

(式中、「a」は、単結合または二重結合を表し、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、独立して、ヒドロカルビルまたは官能基を表わし、 m は0~5の整数であり、かつ、「a」が二重結合である場合、 R^{22} 、 R^{23} のうちの1つ、および R^{24} 、 R^{25} のうちの1つは存在しない)によって表わされる。

【0149】

置換基がヒドロカルビル基、ハロヒドロカルビル、またはパーハロカルビル基である場合、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、独立して、水素、線状および分岐状 C_1 - C_{10} アルキル、線状および分岐状 C_2 - C_{10} アルケニル、線状および分岐状 C_2 - C_{10} アルキニル、 C_4 - C_{12} シクロアルキル、 C_4 - C_{12} シクロアルケニル、 C_6 - C_{12} アリール、および C_7 - C_{24} アラルキルから選択される、ヒドロカルビル、ハロゲン化ヒドロカルビルおよび過ハロゲン化ヒドロカルビル基を表わし、 R^{22} と R^{23} 、または R^{24} と R^{25} は、互いに一緒になって、 C_1 - C_{10} アルキリデニル基を表わし得る。代表的なアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルおよびデシルが挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なアルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニルおよびシクロヘキセニルが挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なアルキニル基としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニルおよび2-ブチニルが挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチル置換基が挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なアリール基としては、フェニル、ナフチル、およびアントラセニルが挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なアラルキル基としては、ベンジルおよびフェネチルが挙げられるが、これに限定されるものではない。代表的なアルキリデニル基としては、メチリデニルおよびエチリデニル基が挙げられる。

【0150】

好ましいパーハロヒドロカルビル基としては、過ハロゲン化フェニルおよびアルキル基が挙げられる。本発明に有用であるハロゲン化アルキル基は線状または分岐状であり、かつ式： $C_z X'_{2z+1}$ (式中、 X' は、上述のように、 X および X^1 と同一の基から選択することができ、 z は1~10の整数から選択される)で表される。好ましくは、 X はフッ素である。好ましい過フッ素化置換基としては、パーフルオロフェニル、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチルおよびパーフルオロヘキシルが挙げられる。ハロゲン置換基に加えて、本発明のシクロアルキル、アリールおよびアラルキル基は、線状および分岐状 C_1 - C_5 アルキルおよびハロアルキル基、アリール基およびシクロアルキル基でさらに置換することができる。

【0151】

ペンダント基が官能基である場合、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、独立して、 $-(CH_2)_n C(O)OR^{26}$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)OR^{26}$ 、 $-(CH_2)_n -OR^{26}$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R^{26}$ 、 $(CH_2)_n -C(O)R^{26}$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR^{26}$ 、 $-(CH_2)_n SiR^{26}$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^{26})_3$ 、および $-(CH_2)_n C(O)OR^{27}$ からなる群から選択される基を表し、式中、 n は、独立して0~10まで整数を表し、 R^{26} は、独立して、水素、線状および分岐状 C_1 - C_{10} アルキル、線状および分岐状 C_2 - C_{10} アルケニル、線状および分岐状 C_2 - C_{10} アルキニル、 C_5 - C_{12} シクロアルキル、 C_6 - C_{14} アリール、ならびに C_7 - C_{24} アラルキルを表す。 R^{26} の定義について記載した代表的なヒドロカルビル基は、 $R^{22} \sim R^{25}$ の定義について上述

10

20

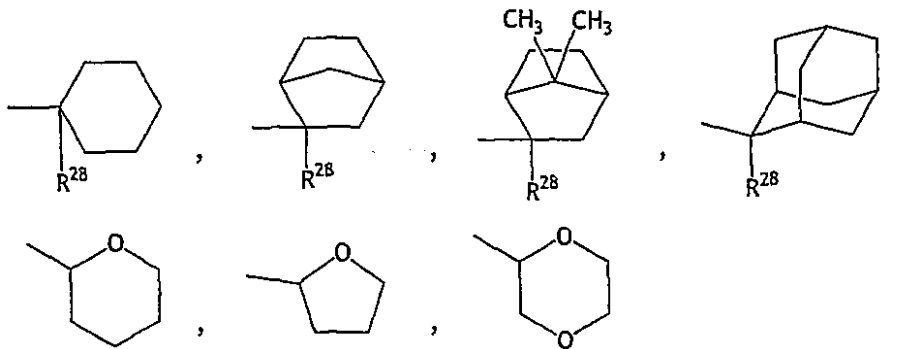
30

40

50

したものと同一である。R²²~R²⁵について上述したように、R²⁶について定義されるヒドロカルビル基は、ハロゲン化および過ハロゲン化され得る。R²⁷基は、-C(CH₃)₃、-Si(CH₃)₃、-CH(R²⁸)OCH₂CH₃、-CH(R²⁸)OC(CH₃)₃、または次の環式基：

【化53】



10

【0152】

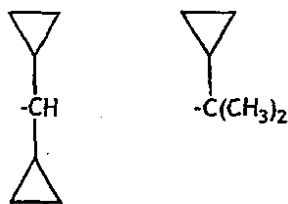
[式中、R²⁸は、水素、あるいは線状または分岐状(C₁-C₅)アルキル基を表わす] から選択される成分を表わす。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、t-ペンチルおよびネオペンチルが挙げられる。上記構造において、環式基から突き出ている単結合線は、環式基が酸置換基に結合する位置を示す。R²⁷基の例としては、1-メチル-1-シクロヘキシル、イソボルニル、2-メチル-2-イソボルニル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロフランニル、テトラヒドロピラニル、3-オキソシクロヘキサノニル、メパロン酸ラクトニル、1-エトキシエチルおよび1-t-ブトキシエチルが挙げられる。

20

【0153】

また、R²⁷基はジシクロプロピルメチル(Dcpm)およびジメチルシクロプロピルメチル(Dmcp)基を表わし、それらは次の構造：

【化54】



30

【0154】

によって表わすことができる。

【0155】

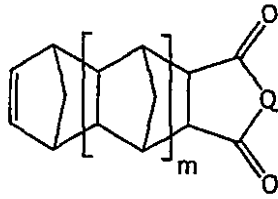
上記の構造において、R²²~R²⁵はそれらが結合する2個の環炭素原子と一緒に、4~30個の環炭素原子を含有する置換または非置換脂環式基、あるいは6~18個の環炭素原子を含有する置換または非置換アリール基、あるいはそれらの組み合わせを表わし得る。脂環式基は単環式であっても多環式であってもよい。不飽和の場合、環式基としては、単不飽和または多重不飽和環式基が挙げられ、モノ不飽和環式基が好ましい。置換されている場合、環はモノ置換であっても多置換であってもよく、その場合、置換基は、独立して、水素、線状および分岐状C₁-C₅アルキル、線状および分岐状C₁-C₅ハロアルキル、線状および分岐状C₁-C₅アルコキシ、ハロゲン、またはそれらの組み合わせから選択される。R²²~R²⁵は、互いに一緒になって、二価の架橋原子団-C(O)-Q-(O)C-を形成し、この場合、それらが結合する2個の炭素原子と互いに一緒になって5環式環を形成しており、式中、Qは酸素原子または基N(R²⁹)を表わし、R²⁹は水素、ハロゲン、線状および分岐状C₁-C₁₀アル

40

50

キルおよびC₆-C₁₈アリアルから選択される。代表的な構造を次式：

【化55】



【0156】

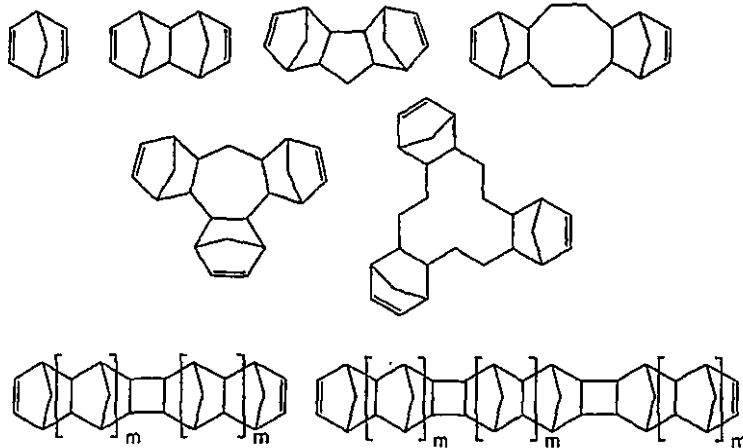
(式中、mは0~5の整数である)

を示す。

【0157】

架橋重合体は、上述の構造VIIについて記載した1個または複数個のノルボルネン型モノマーと、1個または複数個の多官能ノルボルネン型架橋性モノマーとの共重合により調製することができる。多官能ノルボルネン型架橋性モノマーとは、架橋性モノマーが、少なくとも2個のノルボルネン型部分を含むことを意味し、各官能基が、本発明の触媒系の存在下で付加、ROMP、CM、ADMET、RCM、およびOM重合可能である。CM、ADMETおよびRCM反応の場合には、官能基は1個以上の非環式オレフィンを含む。架橋結合可能なモノマーとしては、縮合多環式環系および結合多環式環系が挙げられる。縮合架橋剤の例は、以下の構造：

【化56】



【0158】

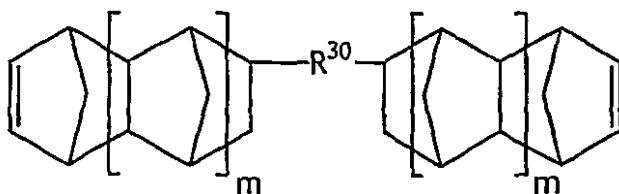
(式中、mは独立して0~5の整数である)

を示している。簡単に言えば、縮合多環式架橋剤としてノルボルナジエンが挙げられる。

【0159】

結合多環式架橋剤は、下記の構造：

【化57】



【0160】

10

20

30

40

50

(式中、 m は、独立して0~5の整数であり、 R^{30} は、二価のヒドロカルビルおよびシリル基および二価のエーテル基から選択される二価の基である)

で一般的に示される。二価とは、その基の両末端の遊離原子価がノルボルネン型部分に結合していることを意味する。

【0161】

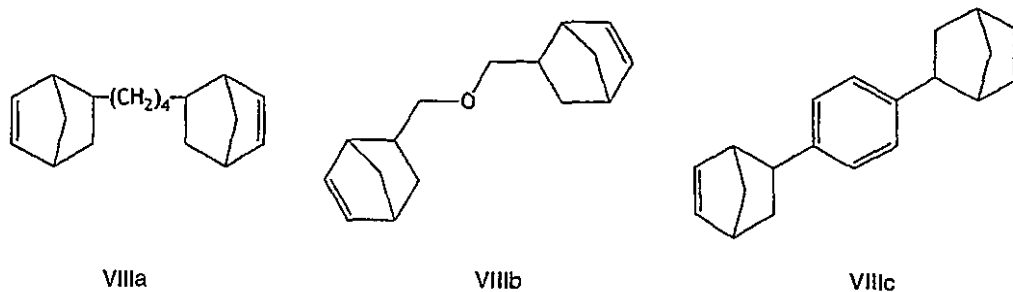
好ましい二価のヒドロカルビル基は、アルキレン基および二価の芳香族基である。アルキレン基は、式： $-(C_dH_{2d})-$ (式中、 d は、アルキレン鎖の中の炭素原子数を表わし、かつ1~10の整数である) によって表わされる。アルキレン基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンおよびデシレンなどの線状および分岐状(C_1-C_{10})アルキレンから選択するのが好ましい。分岐状アルキレン基を考える場合、アルキレン骨格中の水素原子が線状または分岐状(C_1-C_5)アルキル基で置換されるものと理解されよう。好ましいシリル基は、 $CH_2OSi(R)_2OCH_2$ (式中、 R は、メチル、エチル、ブチル、アリル、プロピル、ベンジル、またはフェニルである) から選択され得る。

10

【0162】

二価の芳香族基は、二価のフェニル基および二価のナフチル基から選択される。二価のエーテル基は、基： $-R^{31}-O-R^{31}-$ (式中、 R^{31} は、独立して R^{30} と同一である) によって表わされる。結合多環式架橋剤の具体例は、以下のような構造VIIIa-VIIIc:

【化58】



20

【0163】

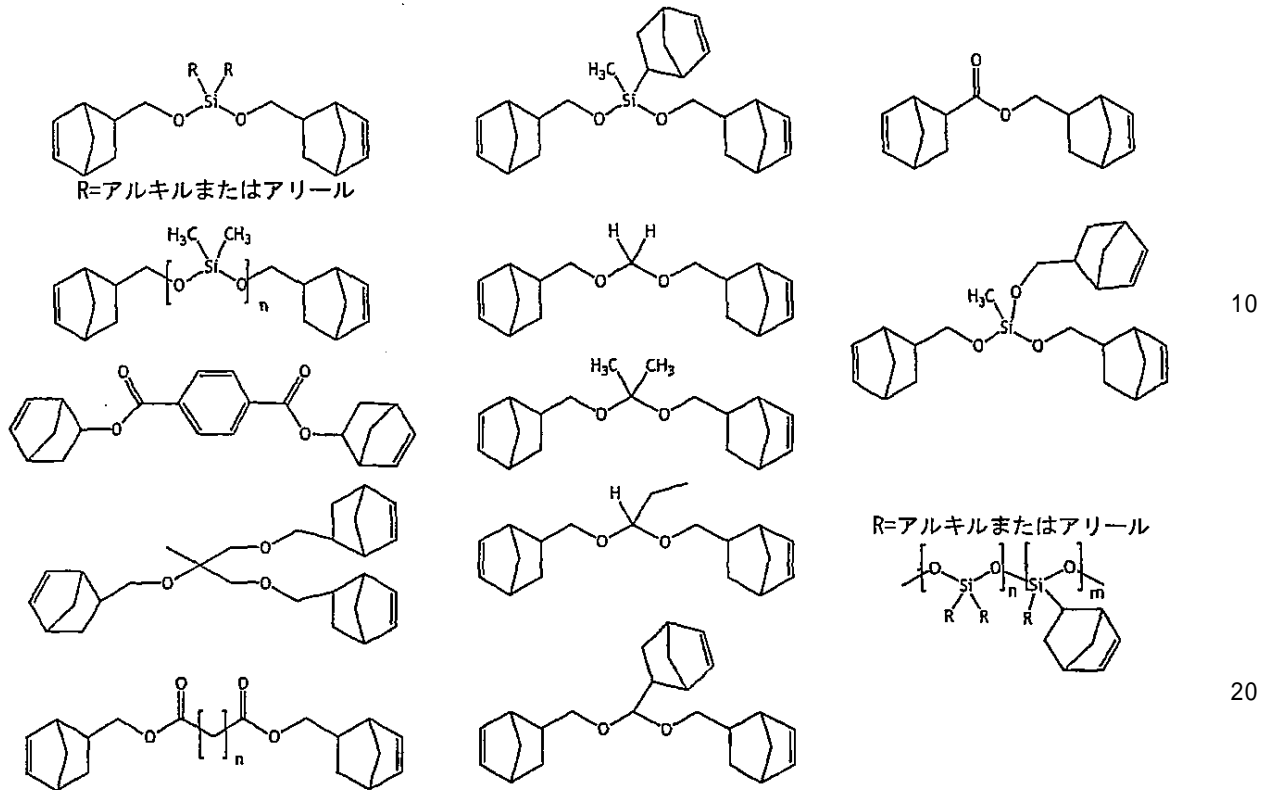
で表される。

【0164】

好ましい二官能および多官能架橋結合性モノマーの例としては、式:

30

【化59】



【0165】

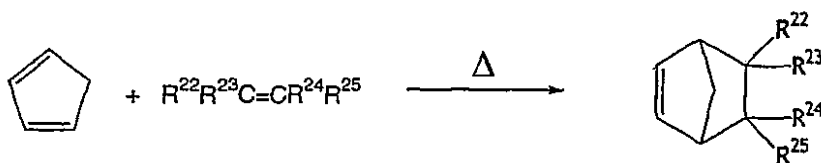
で表されるものが挙げられる。

【0166】

ヒドロカルビル置換および官能基置換ノルボルネンモノマーを調製するためのある経済的な経路では、ディールス・アルダー(Diels-Alder)付加反応を用いる。その反応では、CPDまたは置換CPDを高い温度で適当なジエノフィルと反応させ、次の反応スキーム23:

スキーム23

【化60】



【0167】

(式中、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、独立して、水素、ヒドロカルビル、および/または、前に記載したように官能基を表わす)

によって一般に示される、置換ノルボルネン型付加物を形成する。

【0168】

他のノルボルネン型付加物は、適当なジエノフィルの存在下、ジシクロペンタジエン(DCPD)の熱分解によって調製することができる。その反応は、DCPDからCPDへの初期熱分解、それに続くCPDおよびジエノフィルのDiels-Alder付加によって進行し、下記のスキーム24:

スキーム24

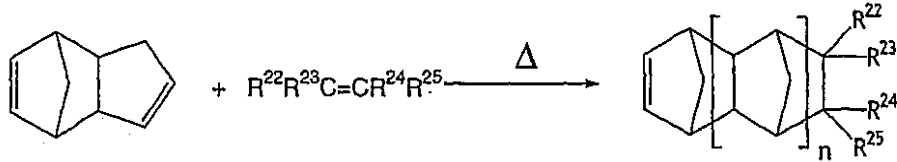
10

20

30

40

【化61】



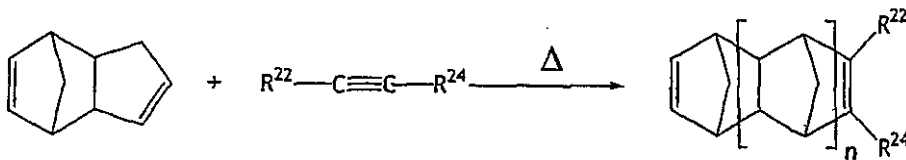
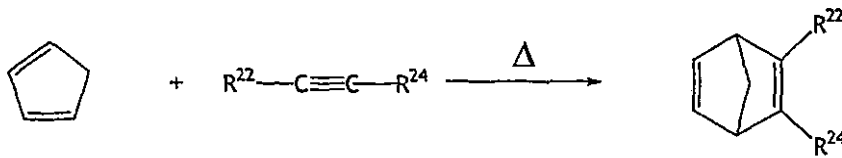
【0169】

(式中、nはモノマー中の環単位の数を表わし、 $R^{22} \sim R^{25}$ は、独立して、水素、ヒドロカルビル、および/または前に定義したように官能基を表わす)

に示した付加物が得られる。ノルボルナジエンおよびそれら的高级Diels-Alder付加物は、同様に、下記のスキーム25：

スキーム25

【化62】



【0170】

(式中、n、 R^{22} および R^{24} は、上記に定義したとおりである)

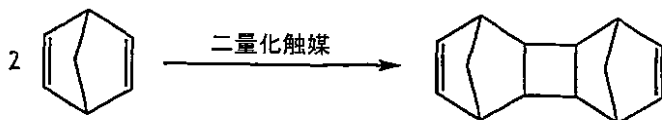
に示したように、アセチレン反応物の存在下、CPDおよびDCPDの熱化学反応によって調製することができる。

【0171】

本発明において、ノルボルナジエンを架橋剤として用いてもよいが、高級同族体が好ましい。ノルボルジエンは、各種の二量化触媒を使用するか、シクロペンタジエンとともに加熱することによって、高級同族体またはDiels-Alder生成物に変換することができる。架橋性モノマーノルボルナジエン二量体の場合には、代替合成を用いる。その合成では、ノルボルナジエンを触媒的にカップリングして次式：

スキーム26

【化63】



【0172】

に示すようなノルボルナジエン二量体の異性体の混合物を得る。

【0173】

ノルボルナジエンの二量化は、例えば、米国特許第5,545,790号(この内容は参照により本明細書に組み入れる)に記載されたとおり、多数の触媒により容易に達成され、最大6個の異性体の混合組成物が得られる。好ましい異性体は、エキソ-トランス-エキソ、エ

10

20

30

40

50

ンド-トランス-エンド、およびエキソ-トランス-エンド-1,4,4a,4b,5,8,8a,8b-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノピフェニレン(「ノルボルナジエン二量体」または「[NBD]₂」)である。最も好ましい架橋剤は、エキソ-トランス-エキソノルボルナジエン二量体である。ジシクロペンタジエンまたはシクロペンタジエンとともにノルボルナジエン二量体を加熱すると、ノルボルナジエン二量体の高級オリゴマーを製造することができる。他の架橋剤は、2種以上の反応性オレフィン(例えば、シクロオクタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンおよびトリシクロヘプタトリエン)を含有するオレフィンとシクロペンタジエンとを反応させることによって調製される。

【0174】

さらに好ましい架橋結合可能モノマーは、2個の反応性ノルボルネン型部分を含有するものである。ある好ましいモノマーは、Diels-Alder反応により5-(3-ブテニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンとシクロペンタジエンとを反応させることによって調製される、5,5'-(1,2-エタンジイル)ビスピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(NBCH₂CH₂NB)である。また、5-(3-ブテニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンの高級同族体は、選択のコモノマー、すなわち、2-(3-ブテニル)-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレンである。同様に、1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-ドデカヒドロ-1,4:7,10-ジメタノジベンゾ[a,e]シクロオクテンは、1,4,4a,5,6,9,10,10a-オクタヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロオクテンとシクロペンタジエンとのDiels Alder反応で調製される。また、1,4,4a,5,6,9,10,10a-オクタヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロオクテン間の高級同族体も選択のコモノマー、すなわち、1,4,4a,5,5a,6,7,10,11,11a,12,12a-ドデカヒドロ-1,4:5,12-ジメタノシクロオクタ[b]ナフタレンである。また、シクロペンタジエンの対称三量体および非対称三量体、すなわち、4,4a,4b,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1,4:5,8-ジメタノ-1H-フルオレンおよび3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-4,9:5,8-ジメタノ-1H-ベンズ[f]インデンも有用な架橋試薬である。別の好ましいモノマーは、シクロペンタジエンとノルボルナジエンの反応から得られる(すなわち、1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン)。ジビニルベンゼンおよび過剰シクロペンタジエンは、対称架橋剤5,5'-(1,4-フェニレン)ビスピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを形成する。

【0175】

好ましい重合可能ノルボルネン型モノマーの例としては、ノルボルネン(ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン)、5-メチル-2-ノルボルネン、エチルノルボルネン、プロピルノルボルネン、イソプロピルノルボルネン、ブチルノルボルネン、イソブチルノルボルネン、ペンチルノルボルネン、ヘキシルノルボルネン、ヘプチルノルボルネン、オクチルノルボルネン、デシルノルボルネン、ドデシルノルボルネン、オクタデシルノルボルネン、p-トリルノルボルネン、メチリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、エキソ-ジシクロペンタジエン、エンド-ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、テトラシクロドデカジエン、ジメチルテトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデニルテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセン、シクロペンタジエンの対称および非対称三量体および四量体、5,6-ジメチルノルボルネン、プロペニルノルボルネン、5,8-メチレン-5a,8a-ジヒドロフルオレン、シクロヘキセニルノルボルネン、ジメタノヘキサヒドロナフタレン、エンド,エキソ-5,6-ジメトキシノルボルネン、エンド,エンド-5,6-ジメトキシノルボルネン、2,3-ジメトキシノルボルナジエン、5,6-ビス(クロロメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-トリス(エトキシ)シリルノルボルネン、2-ジメチルシリルピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン、2,3-ビストリフルオロメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン、5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロイソプロピル-6-トリフルオロメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、2,3,3,4,4,5,5,6-オクタフルオロトリシクロ[5.2.1.0]デカ-8-エン、および5-トリフルオロメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-a-ナフチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、1,4,4a,9,9a,10-ヘキサヒドロ-9,10[1',2']-ベンゼノ-1,4-メタノアントラセン、インダニル

10

20

30

40

50

ノルボルネン(すなわち、1,4,4,9-テトラヒドロ-1,4-メタノフルオレン、CPDとインデンの反応生成物)、6,7,10,10-テトラヒドロ-7,10-メタノフルオランテン(すなわちCPDとアセナフタレンとの反応生成物)、1,4,4,9,9,10-ヘキサヒドロ-9,10[1',2']-ベンゼノ-1,4-メタノアントラセン、エンド,エンド-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、エンド,エキソ-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、エキソ,エキソ-5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、1,4,4,5,6,9,10,13,14,14-デカヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロドデセン(すなわち、CPDと1,5,9-シクロドデカトリエンの反応生成物)、2,3,3,4,7,7-ヘキサヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン(すなわち、CPDとシクロペンテンの反応生成物)、1,4,4,5,6,7,8,8-オクタヒドロ-1,4-メタノナフタレン(すなわち、CPDとシクロヘキセンの反応生成物)、1,4,4,5,6,7,8,9,10,10-デカヒドロ-1,4-メタノベンゾシクロオクテン(すなわち、CPDとシクロオクテンの反応生成物)、および1,2,3,3,3,4,7,7,8,8,デカヒドロ-4,7-メタノシクロペント[a]インデンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

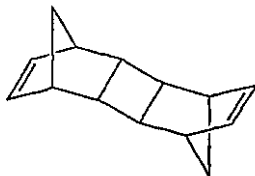
10

【0176】

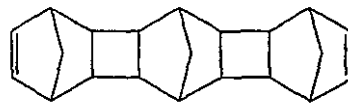
特に有用なモノマーは、2個以上の重合可能な二重結合を含んでいるものである。というのは、それら結合が多くのエネルギーを放出し、また、ポリマー鎖を結合することができるからである。最小の多環式構造は、炭素対重合可能な二重結合の比が3.5(すなわち、7-炭素当たり2個の二重結合)を有するノルボルナジエンである。重合に有用な多環式構造は、ノルボルナジエンとその生成物から誘導することができる。これらのモノマーは二量体および三量体橋架剤であり、かつノルボルナジエンの異性化生成物であり、すなわち、式：

20

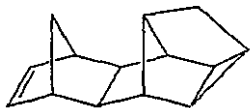
【化64】



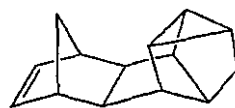
ノルボルナジエン二量体
エキソ-トランス-エキソ(2+2二量体)



ノルボルナジエン三量体



ノルボルナジエン二量体
エキソ-トランス(4+2二量体)



ノルボルナジエン二量体
エキソ-シス(4+2二量体)

30

【0177】

で表されるものである。

【0178】

また、本明細書で意図するシクロオレフィンモノマーには、米国特許第4,301,306号および第4,324,717号(それらの各内容は、参照により本明細書に組み入れる)に記載されたモノマーが含まれる。これらの両文献には、上述のノルボルネン構造を含むモノマーが記載されている。

40

【0179】

また、本発明は、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン(対称および非対称シクロペンタジエン三量体)、テトラシクロドデセン、およびノルボルネン官能基を含有する他のシクロオレフィンモノマーをはじめとする「ノルボルネン型モノマー」を重合するために用いられ得る。ジシクロペンタジエンは、開環メタセシス重合ポリマーを調製するために用いられる一般的なシクロオレフィンモノマーであり、エチレン製造における副産物として容易に入手可能である。かかる重合については、固形物よりも

50

取り扱いが容易であるという点で液体試薬が好ましい。ただし、液体試薬はあまり粘着性ではないことを条件とする。十分な純度である場合、周囲温度で固形物であるという点から、ジシクロペンタジエンの使用により問題が生じる可能性がある。高純度ジシクロペンタジエンの融点は、一般に約31 ~ 32 よりも高い。ジシクロペンタジエンはわずかな加熱によって液体になり得るが、この高い融点によって工業上の重大な不都合が生じ得る。さらに、モノマーを送る場合、それらが目的地に到着した時、モノマーを溶融する際に相当な問題と費用がかかる可能性がある。重合には、高純度ジシクロペンタジエンが好ましいが、高純度は必須ではない。それでもなお、不純物が液体のジシクロペンタジエン混合物をもたらす場合が多いであろうが、重合を遅延させる可能性もある。不活性溶媒または希釈剤の添加は、未反応成分が耐衝撃性を低下させ、かつノまたは、未反応成分が最終ポリマーから浸出して使い物にならないようにする可能性がある点で、得られる生成物に悪影響を及ぼすかもしれない。

10

【0180】

同様に、室温で固形物であるという理由からも、ある用途においてはノルボルネンモノマー(ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン)の有用性が低下する可能性があることに注意すべきである。さらに、ノルボルネンは、その比較的沸点と引火点が低いことを特徴とする。好ましいノルボルネン型モノマーは、エンド-およびエキソ-立体異性体の混合物であるが、これは、前記材料が多くの場合液体であるからである。2種以上の異なるモノマーを使用することが好ましい。成分を混合することにより、単一モノマー成分を使用する場合と比較すると、そのモノマー混合物の凝固点が低下する。このように、モノマー混合物は広範囲の取扱い条件下で使用可能である。固体のノルボルネン型モノマーを使用する場合、モノマーを溶媒中で溶解または膨張させてもよく、あるいは他のモノマーと同時混合してもよい。また、1種または複数種の固体ノルボルネン型モノマーを融点まで、あるいは融点以上まで加熱し、触媒系の成分の溶解を誘導することにより、前記モノマーを効率的に重合させることができる。

20

【0181】

Diels-Alder反応によって調製されるノルボルネン型モノマーは、出発原料のジエノフィルによって組成が異なるエンドまたはエキソ異性体として得られる。ノルボルネン型モノマーのエンド型およびエキソ型は、実質的に等しくポリマーに含まれる。しかしながら、特定の理由により、ある異性体組成物が他のものよりも好まれるならば、例えば、モノマー組成物が室温で液体であることが好まれるならば、適切なルイス酸または固体酸の存在下でその反応モノマーを異性化してもよい。芳香族基含有ノルボルネン型モノマーのエンド型は、固体酸触媒とエキソ異性体とを接触させ、エキソ異性体に富んだモノマー混合物を得ることによって、それらのエキソ型に変換し、芳香族基含有ノルボルネン型モノマーの異性体混合物を得ることができる。

30

【0182】

モノマー純度

市販の多環式オレフィン、約20% ~ 約99.9%の範囲の多様なレベルの純度で入手可能であり、高純度は、蒸留、クラッキングおよび改質、さらには、重合条件下で共重合しないオレフィンおよび混入物を除去するための追加の処理によって得られる。またさらに、純度は、任意の三量体または四量体、あるいは任意の高級オリゴマーを除いて、モノマーの全組成に影響する。

40

【0183】

しかしながら、反応に悪影響を及ぼす可能性がある型のものでなければ、本発明で用いる多環式モノマーは、わずかな量の類似の炭化水素を含んでいてもよい。使用されるノルボルネン型モノマーに不適当な炭化水素が含まれている場合、既知の手段により不適当な炭化水素を除去することができる。重合反応に干渉し得るいかなる不純物も除去することが好ましい。これらのステップを行った後でさえも、モノマーにまだ不純物がいくらか含まれている可能性がある。モノマーの純度は、モノマーからポリマーへの変換ができるだけ確実に完全となるように、好ましくは約90%よりも高くあるべきであり、より好ましく

50

は約95%純度よりも高くあるべきであり、さらにより好ましくは約99%よりも高くあるべきであり、最も好ましくは約99.5%よりも高くあるべきである。

【0184】

これらの調製中、配合成分に不注意に添加される水および酸化生成物は、開始剤成分の貯蔵安定性を損なう可能性がある。水は、シクロオレフィンモノマー中、また主として耐衝撃性改良剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、充填材および補強剤である不活性配合成分中の不純物として、配合物に混入し得る。NHC- X^2 -Yまたは開始剤のいずれかを配合物に添加する前に、シクロオレフィンモノマーと不活性配合成分との混合物中の水濃度を、好ましくは約50ppm未満に、より好ましくは約10~0ppmの間にしておくべきである。NHC前駆体または開始剤を添加する前に、シクロオレフィンモノマー中の水濃度を確実に10ppm未満にするために、共沸蒸留によってシクロオレフィンモノマーを乾燥させてもよい。水と大部分のシクロオレフィンモノマーは異相共沸混合物を形成するので、シクロオレフィンモノマーのわずかな部分を留去することによってほとんどの水分混入を除去することができる。従来より、残留水分は、環式オレフィンに分子ふるいを加えることによって除去することができる。

【0185】

重合

大まかに述べると、本発明の方法は、成長種(propagating species)がin situで形成されるように反応性モノマー組成物を形成することを含む。反応は、金属カルベンメタセシス触媒またはNHC前駆体または重合されるノルボルネン型モノマー用の溶媒の存在または非存在下で行い得る。本発明の一実施形態では、アルキリデンは、NHC前駆体成分およびノルボルネン型モノマーと結合する。別の実施形態では、アルキリデンは、NHC前駆体および減速成分(moderating component)およびノルボルネン型モノマーと結合する。別の実施形態では、熱処理NHC前駆体および開始剤の溶液は、少なくとも1種のノルボルネン型モノマーと結合する。この実施形態では、触媒成分用の好適な溶媒成分としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンなどのシクロアルカンおよびアルカン溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパンおよび1-クロロペンタンなどのハロゲン化アルカン溶媒；THFおよびジエチルエーテルなどのエーテル；ベンゼン、キシレン、トルエン、メシチレン、クロロベンゼンおよびo-ジクロロベンゼンなどの芳香族溶媒；フレオン（登録商標）112などのハロゲン化炭素溶媒；ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましい溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、o-ジフルオロベンゼン、p-ジフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、o-、m-およびp-キシレン、メシチレン、シクロヘキサン、THF、ジクロロメタン、液体ゴム、ならびに液体酸化防止剤が挙げられる。

【0186】

モノマー対開始剤の反応比

モノマー対開始剤(RuまたはOsベースのもの)のモル比は、好ましくは、約100:1~約1,000,000:1であり、さらに好ましくは、約100:1~約500,000:1である。さらに一層好ましくは、モノマー対開始剤モル比は、約1000:1~約100,000:1であり、最も好ましくは、約5,000:1~約60,000:1である。

【0187】

NHC- X^2 -Y対開始剤の反応比

NHC- X^2 -Y対開始剤(RuまたはOsベースのもの)のモル比は、好ましくはモルベースで約25:1~約0.1:1であり、より好ましくは、約5:1~約0.5:1であり、最も好ましくは、約2:1~約1:1である。

【0188】

モノマー温度

重合速度は開始温度に依存し、したがって、重合温度を調節することによって、ゲル化時間と硬化時間をコントロールすることができる。一般に、反応が行われる温度が高くなるにつれて、反応速度もまた増加する。温度を8℃上昇させる毎に、反応速度はほぼ倍になる。従って、高い反応温度でコントロールされる反応速度を保つには、重合触媒系の活性が比較的低い配合物を用いることができる。反応を実施する温度を上昇させるにつれて、ゲル化および硬化時間は短くなる。

【0189】

重合反応が完了した後、約15分から24時間、好ましくは1~2時間、約100~300℃の範囲の温度で、ポリマーをさらなる後硬化処理に供してもよい。かかる後硬化処理は、ガラス転移温度と熱変形温度をはじめとする重合体の特性を高めることができる。さらに、後硬化は、サンプルをそれらの最終の安定した次元状態(dimensional state)にし、残存している臭気を最小限にし、かつ最終的な物理的性質を改善するのに望ましい(ただし、必須ではない)。本発明の方法は、ノルボルネン型熱可塑性ホモポリマーまたは共重合体、あるいは熱硬化ノルボルネン型ホモポリマーまたは共重合体を調製するのに用いてもよい。

【0190】

重合時間

一旦重合が開始されると、重合がかなり急速に、通常、およそ1分以内に、好ましくは、およそ10秒以内に起こり、同時に急激な温度上昇が起こる。しかしながら、重合が完了するのに必要な時間は、モノマーと開始剤の反応性、すなわちNHC-X²-Yの脱保護の速度の相関関係である。実質的に完全な反応は、1秒の短時間に、あるいは数時間という長い時間にわたって得られうる。NHC-X²-Y重合熱硬化性樹脂調製法の利点の1つは、従来のROMP製剤ほど急速にゲル化しないということである。

【0191】

触媒生成の速度の変更、触媒反応性および重合活性の調節

本発明は、比較的広範囲の反応時間、温度、圧力、反応相および混合の条件下で実施することができる。条件の選択は、開始剤の活性および選択性、すなわちNHC-X²-Yの脱保護の速度、および所望のポリマーのタイプの相関関係である。

【0192】

ゲル化および硬化時間に対する調節は、特に重合反応において重要である。本発明におけるゲル化および硬化の調節は、多くの原料から導かれる。「固有の」とは、本来備わっていること、またはその成分によって確立されていることを意味し、または、「外因の」とは、その系に添加され得る外部添加剤または他の反応成分(reactives)を意味する。

【0193】

触媒系の反応性を調節する格段に最もシンプルな方法は、ルテニウムまたはオスミウム誘導体に結合される配位子の特徴を制御することである。適切な配位子選択は、固有の反応性制御因子にとって重要である。例えば、RuCl₂(PPh₃)₂(=CHPh)は、RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)よりもゆっくりと反応する。また、触媒置換基を変更することによっても、生成される触媒系のゲル化および硬化時間を調節することができる。同様に、NHC-X²-Yの脱離基(X²-Y)の特徴は、反応速度に影響を及ぼし得る。すなわち、CHCl₃は、HOCMe₃よりもNHC-X²-Yからより効率よく除去される。同様に、速度緩和配位子を適切に選択することによって、系の所望のゲル化および硬化を達成することができる(外因性反応性調節)。

【0194】

この系において、ルイス塩基速度モデレータを使用し、それによって、さらにゲル化および硬化時間を調節することは任意である(すなわち、外部修飾または「外因性」修飾)。好適な外因性速度モデレータとしては、例えば、水、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-Me-THF)、ジエチルエーテル((C₂H₅)₂O)、メチル-tert-ブチルエーテル(CH₃OC(CH₃)₃)、ジメトキシエタン(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)、ダイグライム(CH₃OCH₂OCH₂OCH₃)、トリメチルホスフィン(PMe₃)、トリエチルホスフィン(PEt₃)、トリブチルホスフィン(PBu₃)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン(P-o-tolyl₃)、トリ-tert-ブチルホスフィ

10

20

30

40

50

ン(P-tert-Bu₃)、トリシクロペンチルホスフィン(PCp₃)、トリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)、トリイソプロピルホスフィン(P-i-Pr₃)、トリオクチルホスフィン(POct₃)、トリフェニルホスフィン(PPh₃)、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン(P(C₆F₅)₃)、メチルジフェニルホスフィン(PMePh₂)、ジメチルフェニルホスフィン(PMe₂Ph)、トリメチルホスファイト(P(OMe)₃)、トリエチルホスファイト(P(OEt)₃)、トリイソプロピルホスファイト(P(O-i-Pr)₃)、エチルジフェニルホスフィナイト(P(OEt)Ph₂)、トリブチルホスファイト(P(OBu)₃)、トリフェニルホスファイト(P(OPh)₃)、ジエチルフェニルホスホナイト(P(OEt)₂Ph)、およびトリベンジルホスフィン(P(CH₂Ph)₃)、2-シクロヘキセノン、ならびにトリフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。好ましい外因性速度モデレータはトリフェニルホスフィンおよびトリフェニルホスフィンオキシドである。

10

【0195】

さらに、重合可能なモノマーにルイス塩基種を結合させることによって、反応性の外因性調節を達成することができる。このように、重合体構造にモデレータを重合することで、系に重要な官能基を付与することができる。好適な官能基の例としては、エーテル、トリアルコキシシラン、エステル、カルボン酸およびアルコールである。具体的な例としては、トリエトキシシリルノルボルネン、ノルボルネンメタノールおよびブトキシノルボルネンがある。

【0196】

他の成分

多環式オレフィンポリマーの特性を修飾するために種々の添加剤を含めることができる。重合は、例えば、溶媒、発泡剤、賦形剤、繊維、顔料、染料、滑沢剤、酸化防止剤、オゾン分解防止剤、UV吸着剤、橋架剤、臭気吸収剤または隠蔽剤、難燃剤、光安定剤、可塑剤、泡立て剤、表面平滑化用ウイスキー、強化剤(toughener)、補強剤、有機液体、無機液体、UV安定化剤、電磁放射線吸収材、電磁放射線反射材、電磁放射線放出材、電磁放射線誘導材、物理的結合剤、機械的結合剤、化学的結合材、熱または電気誘導材または剤、熱または電気絶縁材、放射性吸収材、放射性放出材、放射性反射材、放射性吸収材、放射性誘導材、腐食用途または環境用の犠牲材料または剤、ナノサイズ賦形剤または強化材、衝撃および重合体調節剤および増粘剤(viscosifier)などの非干渉性添加剤の存在下に実施することができる。添加剤は、触媒活性に影響しないことが望ましい。

20

【0197】

酸化防止剤とオゾン分解防止剤には、ゴムまたはプラスチック産業で用いられるいずれの酸化防止剤またはオゾン分解防止剤も含まれる。「Index of Commercial Antioxidants and Antiozonants, Fourth Edition」は、Goodyear Chemicals, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, OH 44316から購入可能である。酸化防止剤は、フェノール、リン、硫黄またはアミンベースの化合物であり得る。酸化防止剤は、単独で、あるいは好ましくは組み合わせて使用することができる。その製剤比は、ノルボルネンポリマーの0.05重量部より多く、好ましくは0.5~100重量部である。酸化防止剤は、5-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-2-ノルボルネン(ノルボルネニルフェノールベースの化合物である)などのモノマーと共重合してもよい(特開昭57-83522号を参照されたい)。

30

【0198】

さらに、重合反応には、酸化分解に対する安定剤が含まれていてもよい。この目的用に選択される化合物は、重合反応を重大な程度まで妨害するものであってはならない。好適な安定剤は、次の群、すなわち、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT);Wingstay S(Goodyear)などのスチレン化フェノール;2-および3-tert-ブチル-4-メトキシフェノール;Wingstay C(Goodyear)などのアルキル化ヒンダードフェノール;4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール;2,6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノール;2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール);4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール);Cyanox 53およびPermanax WSOなどの種々のビスフェノール;2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール);4,4'-ブ

40

50

チリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール);ポリブチル化ビスフェノールA;4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール);4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール);1,1'-チオビス(2-ナフトール);Ethyl antioxidant 738などのメチレン架橋化ポリアクリルフェノール;2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール);2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール);2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール);Wingstay Lなどのp-クレゾールおよびジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物;テトラキス(メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)メタン、すなわち、Irganox 1010;1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、例えば、Ethanox 330;1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、すな

10

わち、Good-rite 3114、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、トリス(ノニルフェニルホスファイト)、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、ホスファイト化フェノールおよびビスフェノール(Naugard 492など)、ホスファイト/フェノール系酸化防止剤混合物(Irganox B215など);ジ-n-オクタデシル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート(Irganox 1093など);1,6-ヘキサメチレンビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)(Irganox 259など)、およびオクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート(すなわち、Irganox 1076)、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、ジフェニルアミン、ならびに、4,4'-ジエムキシジフェニルアミンから選択することができる。通常、かかる材料は、ポリマーベースで約0.05%~5%の濃度で、さらに好ましくは、ポリマーベースで0.1%~1%で使用する。

20

【0199】

さらに、本発明の方法は、慣用の充填材または補強成分、あるいはナノサイズ充填材または補強成分の使用による強化ポリマーの製造に好適であり、前記成分は、粒子、フィラメント、粉末、繊維、チューブ、顆粒、ストランド、ビーズ、あるいは他の均一または不均一幾何学的形状の形態であってよい。補強成分および/または充填材の例としては、繊維ガラスまたは細断繊維ガラスのセグメント、繊維ガラスクロスあるいはローピング織物、ガラスマット、炭素またはグラファイト繊維、有機繊維、アラミド繊維、無機繊維、木材パルプ、木粉、粉碎化または微粉碎化カキ殻、金属、アルミニウム粉またはフレーク、炭酸カルシウム、熱可塑性またはエラストマー強化材または充填材、粉碎化熱硬化性ポリマーまたは微粉碎化熱硬化性ポリマー、シリカ、アルミナ、カーボンブラック、ケイ酸塩、雲母などのアルミノケイ酸塩、タルク、粘土、砂、ケイソウ土、火山ガラス、または灰、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS(登録商標))ベースの材料などのNanostructured(登録商標)ケミカルズ、パーミキュライト、アスベスト、および珪灰石などのケイ酸カルシウムが挙げられる。これらの化合物は、ポリマーの耐衝撃性におけるわずかの損失のみで曲げ弾性率を高める。それらの表面の極性が高いにもかかわらず、重合速度にほとんど影響を及ぼすことなく、前記充填材を添加することができるのは驚くべきことである。好ましくは、かかる充填材は、シランカップリング剤で表面処理され得る。約5重量%~約75重量%を添加することができる。このパーセンテージおよびこの後のすべてのパーセンテージは、最終ポリマーの重量に基づくものである。表面特性を改変した充填材を添加することは、特に有利である。特定状況下で使用される特定の充填材の正確な量は容易に決定でき、技術者の選択によって決まる。150~200における短時間の後硬化の後、未充填のポリマーは約3.0%~約3.5%収縮するが、20~25wt%充填材を添加すると、収縮は1.5~2%に減少し、さらに、33wt%充填材を添加すると、約1%まで収縮が低下する。

30

40

【0200】

本発明のいくつかの実施形態では、開始剤系に予備成形エラストマーを添加し、ポリマーの衝撃強度または他の機械的特性を高めることができる。エラストマー選択における重要なファクターは、モノマーに溶解する能力にある。短時間の溶解時間が好ましいが、そ

50

これはエラストマーがモノマーに非常に容易に溶解することを示している。エラストマーを添加することにより、曲げ弾性率をわずかに低下させるのみで、ポリマーの衝撃強度を5~10倍まで高めることができる。エラストマーは、モノマーの重量に基づいて、約1~約15重量パーセントの量でモノマーに溶解する。エラストマーに対する好ましい濃度範囲は、約3~約10wt%の間である。エラストマーは、溶液粘性を過剰に高めることなく、5~10wt%範囲でモノマーに溶解させることができる。室温での目標粘性範囲は約100~約1000cpsであり、より好ましくは約200~約500cpsである。エラストマーは、約10~約100の間で多環式オレフィンモノマーと混和できることが好ましい。好適なエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、エチレンプロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム-スチレントリブロックゴム、ランダムスチレンブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-スチレントリブロックゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン酢酸ビニル、およびニトリルゴムが挙げられる。好ましいエラストマーは、ポリブタジエン Diene 55AC10(Firestone)、ポリブタジエン Diene 55AM5(Firestone)、EPDM Royalene 301T、EPDM Buna T9650(Bayer)、Polysar Butyl 301(Bayer)、ポリブタジエン Taktene 710(Bayer)、エチレン-オクテン Engage 8150(DuPont-Dow)、スチレンブタジエン Kraton D 1184(Shell)、EPDM Nordel 1070(DuPont-Dow)、およびポリイソブチレン Vistanex MML-140(Exxon)である。また、各種極性エラストマーも使用することができる。使用されるエラストマーの量は、その分子量によって決定する。多環式オレフィンのブルックフィールド粘度は、35で約5~約10cpsである。重合反応では、約100cps~約1000cpsに粘度を高めることが好ましい。粘度が高まると、固形物の沈澱速度が低下することによって充填材の使用が簡単になる。

【0201】

代わりに、モノマーに本質的に不溶性である、予備成形エラストマーまたはポリマーを用いて、ROMPおよび付加重合ノルボルネンモノマーの耐衝撃性を改善することもできる。コアシェルポリマー粒子は、異なる物理的特性および/または化学的特性を有するコアおよびシェルを有するポリマー粒子として定義することができる。エラストマー系コアシェル粒子では、少なくとも、粒子のコアがエラストマー材料からなることを意味する。エラストマー系コアシェルポリマー粒子は、国際公開第WO 94/19385号(この内容は参照により本明細書に組み入れる)に記載されているように、ROMP DCPDポリマーなど、シクロオレフィンのいくつかの熱硬化性ポリマーの耐衝撃性の安定化における使用が確認されている。約2 μ mを超過しない大きさのエラストマー系コアシェル粒子は、開始モノマー中、モノマー重量に関して約0.5~約20重量パーセントの量で分散する。エラストマー系コアシェル粒子は約0.01~約2 μ mの大きさを有し、さらには、約0.1~約1 μ mの範囲の大きさを有しているのが好ましい。本発明で使用するのに好適なエラストマー系コアシェル粒子の例としては、商標PARALOID EXLで販売されているもの、特に、PARALOID EXL2300/3300エラストマー系コアシェルポリマーシリーズ、および/またはPARALOID EXL2600/3600エラストマー系コアシェルポリマーシリーズ、および/またはPARALOID KMエラストマー系コアシェルポリマーシリーズ、および/またはPARALOID BTAエラストマー系コアシェルポリマーシリーズがある。

【0202】

各系ごとに添加化合物に対する感度が異なる可能性があるので、添加する化合物が反応に支障をきたすかどうかについては、実験により決定することが望ましい。

【実施例】

【0203】

次の実施例は例示の目的のみで挙げるものであり、本発明は、実施例で使用されるいかなる特定の材料または条件に限定されるように見なされるものではない。

【0204】

使用する市販の多環式モノマーまたは調製多環式モノマーは、高純度であるものが好ましい。一般には、触媒活性を低下させる不純物を多環式モノマーが含んでいないように、モノマーを精製すべきである。精製は、使用前に、残留酸素および水を除去するため、蒸

10

20

30

40

50

留によって、あるいは、BTSおよび3A分子カラムにモノマーを通すことによって、それぞれ達成することができる。例えば、シリカゲルまたはその等価物（例えば酸化アルミニウム）を用いて処理し、モノマー酸化生成物を除去することによって、出発物質を精製することが望ましい場合が多い。しかしながら、本発明の触媒は、適当なNHC前駆体および開始剤を適当な濃度で使用する場合、低純度等級の多環式モノマーを重合することができる。

【0205】

重合は、アルゴンまたは窒素フラッシュチューブ、血清バイアル、ガラスビン、反応槽等で行う。一般に、重合は、モノマー中の対応するNHCに、溶液中またはモノマー中の開始剤を添加することによって達成される。成分の混合は、ボルテックス、磁気攪拌棒、静的混合、機械的混合、または衝突混合により行われる。反応混合物は周囲温度で維持するか、あるいは熱浴または加熱表面により一定温度で加熱した。ゲル化時間(t_{gel})は、混合物が流動可能な塊から流動不可の塊に変化する初期粘度変化を観察するか、あるいは、ロッドを混合物に挿入し、ゆっくりと取り出した場合に、多環式オレフィンが「ストリングゲル(string gel)」を生じた時間を観察することにより算定した。このことは、多くの場合、重合塊の粘度の増大による磁気攪拌棒の攪拌の停止が観察されるので明白であった。また、ゲル化点での重合温度(T_{gel})も記録した。特定の発熱温度に対する時間、すなわち、 t_{100} または t_{200} は、重合発熱によって重合塊の温度がその温度まで上昇したとき、および重合塊の温度が重合の最高温度(T_{max})に上昇したときに記録した。また、重合の最高温度(T_{max})も記録した。ポリマーサンプル中の残留モノマー濃度は、熱重量分析(TGA)または抽出によって得るか、キャピラリーガスクロマトグラフィーを使用して定量化した。

【0206】

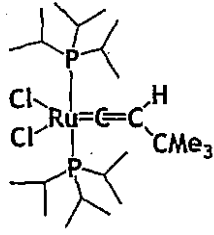
開始剤情報

10

20

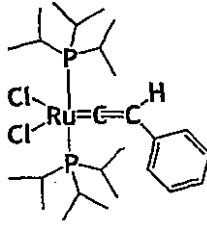
【化 6 5】

Ru 575

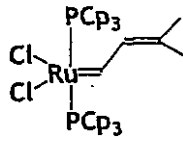


10

Ru 595

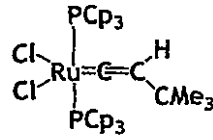


Ru 716

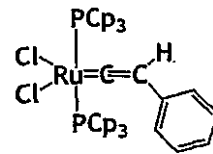


20

Ru 731

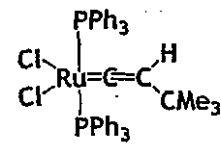


Ru 751



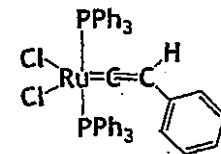
30

Ru 779



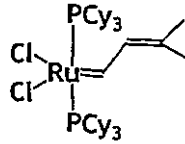
40

Ru 799

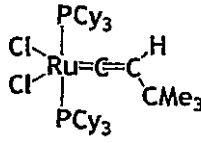


【 0 2 0 7 】

Ru 801

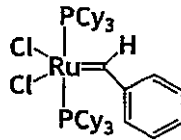


Ru 815



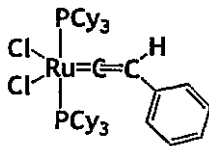
10

Ru 823

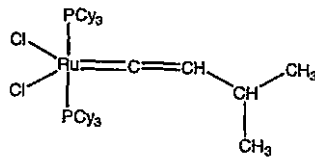


20

Ru 835

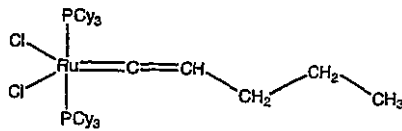


Ru 801(B)



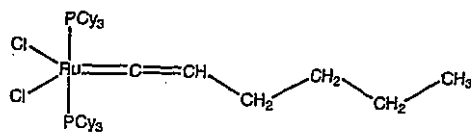
30

Ru 801(C)

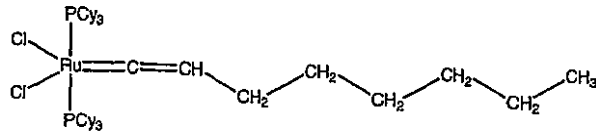


40

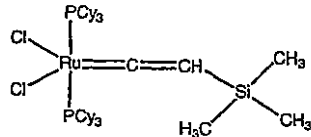
Ru 815(B)



Ru 843



Ru 831



10

【 0 2 0 9 】

実施例1

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPD含有)を、Ru 716=0.0361gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0215gの存在下、7500:1:1のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49 の開始温度に混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 1 0 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=81秒。T_{max}=227 。熱重量分析(TGA)により測定された転化率=97.35%。熱機械分析(TMA)によって測定したガラス転移温度=154 。残留モノマー割合(室温にてトルエン抽出)=0.51%。

20

【 0 2 1 1 】

実施例2

50g質量のDCPDを、Ru 716=0.00677gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0041gの存在下、40,000:1:1のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 1 2 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=510秒。T_{max}=192 。窒素下で行なわれた熱重量分析(TGA)によって測定された転化率(400)=87.53%。熱機械分析(TMA)により測定したガラス転移温度=105 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=9.74%。

30

【 0 2 1 3 】

実施例3

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.0090gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0054gの存在下、30,000:1:1のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 1 4 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=312秒。T_{max}=205 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=90.95%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=117 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=6.94%。

40

【 0 2 1 5 】

実施例4

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.0361gを用い、s-ImesHCCl₃の非存在下、7,500:1:0のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、48.0 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 1 6 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=42.5秒。T_{max}=192 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=82.42%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=68 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=15.51%。

50

【 0 2 1 7 】

実施例5

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.00677gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0041gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 1 8 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=121秒。T_{max}=229 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=95.65%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=145 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=1.57%。

【 0 2 1 9 】

実施例6

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.0088gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0209gの存在下、30,000:1:4のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 2 0 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=120秒。T_{max}=222 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=96.98%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=146 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=1.10%。

【 0 2 2 1 】

実施例7

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.00677gを用い、s-ImesHCCl₃=0.00041gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、29.5 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 2 2 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=715秒。T_{max}=203 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=97.40%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=155 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=0.61%。

【 0 2 2 3 】

実施例8

50g質量のDCPD(8wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.00677gを用い、s-ImesHCCl₃=0.0164gの存在下、40,000:1:4のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【 0 2 2 4 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=151秒。T_{max}=220 。窒素下で行なわれたTGAによって測定された転化率(400)=95.51%。

【 0 2 2 5 】

実施例9

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801=0.0372gを用い、7,500:1のDCPD:Ru反応比にて、30.2 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージしたが、ろ過はしなかった。

【 0 2 2 6 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=280秒。T_{max}=200.1 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=3.03%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=2.85%および4.51%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=153 。

【 0 2 2 7 】

実施例10

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801=0.0372gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0396gの存在下、7,500:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、30.0 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴン

10

20

30

40

50

をスパージしたが、ろ過はしなかった。

【 0 2 2 8 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=273秒。 T_{max} =207.6 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=0.06%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=1.05%および2.17%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=192 。

【 0 2 2 9 】

実施例11

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801=0.0093gを用い、30,000:1のDCPD:Ru反応比にて、30.4 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化 Al_2O_3 にてろ過した。

10

【 0 2 3 0 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=593秒。 T_{max} =164.2 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=0.06%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=17.9%および21.6%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=86 。

【 0 2 3 1 】

実施例12

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801=0.0093gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0099gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、30.3 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴン

20

【 0 2 3 2 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=588秒。 T_{max} =199.9 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=0.78%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=1.35%および2.56%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=178 。

【 0 2 3 3 】

実施例13

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 835=0.0388gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0396gの存在下、7,500:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、53.7 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴン

30

【 0 2 3 4 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=239秒。 T_{max} =219.6 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=1.64%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=2.41%および3.99%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=168 。

【 0 2 3 5 】

実施例14

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 835=0.0097gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0099gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、52.1 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴン

40

【 0 2 3 6 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=484秒。 T_{max} =202.6 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=5.24%。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=4.64%および7.30%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=149 。

【 0 2 3 7 】

50

実施例15

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 823=0.0048gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0049gの存在下、60,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、33.8 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0238】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=134秒。T_{max}=204.6 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=1.84秒。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=1.99%および3.56%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=165 。

10

【0239】

実施例16

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 823=0.0048gを用い、60,000:1のDCPD:Ru反応比にて、33.2 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0240】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=182秒。T_{max}=158.1 。残留モノマーの割合(室温のトルエン抽出)=20.35秒。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=20.70%および24.71%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=72 。

20

【0241】

実施例17

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 823=0.0048gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0099gの存在下、60,000:1:4のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、32.2 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0242】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=162秒。T_{max}=188.8 。残留モノマーの割合(室温にてトルエン抽出)=6.54秒。熱重量分析(TGA)によって測定された300 および400 における重量損失の割合=5.20%および7.82%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=130 。

30

【0243】

実施例18

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815=0.0379gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0396gの存在下、7,500:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、47.9 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0244】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=228秒。T_{max}=219.3 。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=191 。

40

【0245】

実施例19

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815=0.0095gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0099gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.2 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0246】

結果:

最高温度(T_{max})に達する時間=239秒。T_{max}=217.2 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=0.98%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=175 。

50

【 0 2 4 7 】

実施例20

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 716=0.0333gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0099gの存在下、7,500:1:0.5のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、31.6 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 4 8 】

結果:最高温度(T^{max})に達する時間=193秒。T_{max}=210.1 。 残留CDPDの割合(溶媒抽出)=0.17%。熱機械分析(TMA)により測定されたガラス転移温度=189 。

【 0 2 4 9 】

実施例21

50g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 779=0.0362gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0396gの存在下、7,500:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、75 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 5 0 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=421秒。T_{max}=205 。

【 0 2 5 1 】

実施例22

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 731=0.0191を用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.3 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 5 2 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=442秒。T_{max}=227.9 。 残留CDPDの割合(溶媒抽出)=0.68%。平均Tg(TMAによる)=180.07 。

【 0 2 5 3 】

実施例23

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 751=0.0393gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0445gの存在下、10,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.1 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 5 4 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=1,791秒。T_{max}=218.1 。 残留CDPDの割合(溶媒抽出)=1.82%。平均Tg(TMAによる)=167.71 。

【 0 2 5 5 】

実施例24

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801(C)=0.0209を用い、s-ImesHCCl₃、0.0111gの存在下、20,000:1:1のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.2 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 5 6 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=328秒。T_{max}=217.1 。 残留CDPDの割合(溶媒抽出)=4.17%。平均Tg(TMAによる)=142.62 。

【 0 2 5 7 】

実施例25

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801(C)=0.0209gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49.5 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 8 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=310秒。 $T_{max}=218.9$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=3.83%。平均Tg(TMAによる)=147.46。

【 0 2 5 9 】

実施例26

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 831=0.0434gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、10,000:1:1のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.3の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 6 0 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=645秒。 $T_{max}=218.1$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=2.34%。平均Tg(TMAによる)=159.87。

【 0 2 6 1 】

実施例27

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 831=0.0434gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.1の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 6 2 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=869秒。 $T_{max}=213.2$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=2.87%。平均Tg(TMAによる)=156.12。

【 0 2 6 3 】

実施例28

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801(B)=0.0209gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.1の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 6 4 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=249秒。 $T_{max}=226.6$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=1.13%。平均Tg(TMAによる)=164.28。

【 0 2 6 5 】

実施例29

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815(B)=0.0213gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49.6の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 6 6 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=303秒。 $T_{max}=220.1$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=3.62%。平均Tg(TMAによる)=145.41。

【 0 2 6 7 】

実施例30

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 843=0.0220gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、49.4の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【 0 2 6 8 】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=282秒。 $T_{max}=220.8$ 。残留CDPDの割合(溶媒抽出)=2.90%。平均Tg(TMAによる)=140.10。

【 0 2 6 9 】

実施例31

10

20

30

40

50

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815=0.0213gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0223gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.4 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0270】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=245秒。T_{max}=230.9 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=0.72%。平均Tg(TMAによる)=183.6 。

【0271】

実施例32

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815=0.0213gを用い、20,000:1のDCPD:Ru反応比にて、49.7 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0272】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=200秒。T_{max}=192.4 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=13.71%。平均Tg(TMAによる)=84.47 。

【0273】

実施例33

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815(B)=0.0213gを用い、20,000:1のDCPD:Ru反応比にて、49.9 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0274】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=264秒。T_{max}=165.2 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=26.16%。平均Tg(TMAによる)=44.56 。

【0275】

実施例34

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 815(C)=0.0209gを用い、20,000:1のDCPD:Ru反応比にて、49.5 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0276】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=334秒。T_{max}=165.1 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=26.12%。平均Tg(TMAによる)=42.30 。

【0277】

実施例35

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 801(B)=0.0209gを用い、20,000:1のDCPD:Ru反応比にて、51.1 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0278】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=170秒。T_{max}=183.6 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=18.36%。平均Tg(TMAによる)=66.06 。

【0279】

実施例36

75g質量のDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)を、Ru 843=0.0220gを用い、20,000:1のDCPD:Ru反応比にて、49.7 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。重合前に、約30分間、DCPDモノマーにアルゴンをスパージし、活性化Al₂O₃にてろ過した。

【0280】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=267秒。T_{max}=169.8 。残留DCPDの割合(溶媒抽出)=24.58%。平均Tg(TMAによる)=42.01 。

【0281】

実施例37

75g質量のヘキシルノルボルネンを、Ru 815=0.0171gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0179gの

10

20

30

40

50

存在下、20,000:1:2の $H_xN:Ru:s-ImesHCCl_3$ 反応比にて、50.1 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【0282】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=198秒。 $T_{max}=172.2$ 。

【0283】

実施例38

テフロンコーティング攪拌子を入れた1000mLの一口丸底フラスコに、50.0gの1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウムクロライドを加えた。15.2gのリチウムtert-ブトキシド [(1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウムクロライドに対して1.3モル当量のリチウムtert-ブトキシド)]をその1000mLフラスコに添加した。無水ヘキサン190mLを前記1000mLフラスコに加え、フラスコをセプタム(septum)でキャップした。次いで、攪拌しながら15分間アルゴンでヘッドスペースガスをパージした。この混合物を室温で2時間、攪拌した。

10

【0284】

2時間後、1000mLフラスコ上のセプタムを250mL添加用漏斗と取り替えた。添加用漏斗に $CHCl_3$ 、250mLを加え、漏斗をセプタムでキャップし、5分間アルゴンでパージした。1000mLフラスコ中の反応混合物に250mLの $CHCl_3$ を滴下しながら添加した後、さらに、添加用漏斗に130mLの $CHCl_3$ を添加し、漏斗をセプタムでキャップし、5分間アルゴンでパージした。1000mLフラスコ中の反応混合物に、攪拌しながら130mLの追加 $CHCl_3$ を滴下して添加した。計380mLの $CHCl_3$ を攪拌しながらアルゴンの雰囲気下、室温にて1000mLフラスコに滴下して添加した。1000mLフラスコに380mLの $CHCl_3$ を添加したら、フラスコから添加用漏斗を取り除き、フラスコをセプタムでキャップした。15分間、アルゴンでフラスコのヘッドスペースガスをパージした。アルゴンの雰囲気下、その反応混合物を24時間攪拌し、オフホワイト色の溶液を得た。

20

【0285】

0 までこのオフホワイト色溶液を冷却し、次いで、22~25 にて分液漏斗中、飽和 $NH_4Cl(aq)$ (4×200mL)で洗浄する。その後、22~25 にて分液漏斗中、その有機層を飽和 $NaCl(aq)$ (2×200mL)で洗浄した。その後、一口丸底フラスコにその有機層を入れ、真空で過剰のクロロホルムを除去し、粉末状のオフホワイト色固形物として粗生成物を得た。そのオフホワイト色固形物を最小量の冷メタノール(0)で洗浄し、ろ過して、1,3-ジメシチル2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン52.5g(理論収量62.1g)を85%収率で白色~オフホワイト色の結晶粉末として得た。

30

【0286】

実施例39

グリオキサール-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミンの調製

テフロンライニングキャップおよびテフロンコーティング攪拌子を入れた125mL容の透明ガラスビンに2-プロパノール(25%w/w水溶液、32.4g)、2,4,6-トリメチルアニリン(10.0g、74.0mmol)、およびグリオキサール(40%w/w水溶液、5.3g、37mmol)を加えた。グリオキサールを最後に添加すると、数分以内に反応が開始され、母液は黄色となり、同時に黄色固形物の沈殿が生じた。その混合物を周囲温度で24時間攪拌すると、反応混合物が沈殿で混濁した。その生成物を濾過により分離し、メタノール(2×25mL)で洗浄した。真空乾燥により、明黄色の固形物として生成物が得られた。収率:10.2g(94%)。

40

【0287】

N,N'-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタンの調製

テフロンコーティング攪拌子を入れた、乾燥100mL容Schlenkフラスコに、グリオキサール-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミン(10.0g、34.2mmol)を加えた。フラスコを真空にして空気を除去し、アルゴンを充填した。その後、トルエン(Aldrich 無水等級、20mL)を添加し、その反応容器を氷浴中に置いた。

【0288】

ジヒドリドビス(2-メトキシエトキシ)アルミン酸ナトリウム(トルエン中70%w/w、d 1.

50

036、12.5mL、44.8mmol)を乾燥したアルゴンパージ後の添加用漏斗へ入れ、次いで、約15～20分にわたって、ビスイミン(bisimine)の攪拌黄色スラリーに滴下して添加した。反応は速く、完全な発熱反応であった。ジヒドリドビス(2-メトキシエトキシ)アルミン酸ナトリウム添加の間、固形物がすべて溶解し、出発原料のビスイミンの黄色が無色になるまで、そのスラリーを徐々に均質化すると、透明～わずかに不透明な琥珀色の溶液が得られた。反応フラスコをその氷浴から取り出し、一晚、攪拌しながら室温まで温めた。

【0289】

後処理前に、最初に透明であった反応液が不透明になったことを確認した。固形物がすべて溶解するまで、水酸化ナトリウム水溶液(25%w/w、5g)を生じたオフホワイト色スラリーに添加した。その後、分液漏斗にこの透明な二相混合物を移し、有機層(上部)を除去した。その後、トルエン(3×25mL)で水性画分を洗浄した。合わせた有機抽出物をロータリーエバポレーターにより濃縮し、99%純度(ガスクロマトグラフィーによる)、時間とともに結晶化する茶色油状物として、10.2g(90%)のN,N'-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタンを得た。

10

【0290】

N,N'-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタンジヒドロクロライドの調製

テフロンコーティング撹拌子を入れた250mL容三角フラスコに、N,N'-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタン(26.6g、89.7mmol)、トルエン(7g)、2-プロパノール(64mL)、および脱イオン水(64mL)を加えた。その容器を氷浴中で冷却し、約0.5時間かけてHCl(1.2M、21mL(252mmol))を滴下して添加した。酸を添加するにつれ、その反応混合物には急速に白色沈殿が生じ、かつ、熱が発生した。添加後、反応物を周囲温度まで温め、一晚攪拌した。生成物を淡いピンク色の母液から濾過により分離し、連続してメタノール(3×50mL)、ヘキサン(1×100mL)を用いて洗浄し、続いて真空乾燥を行い、31.3g(94%)のN,N'-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタンジヒドロクロライドをオフホワイト色の微結晶粉末として得た。

20

【0291】

1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウムクロライドの調製

テフロンコーティング撹拌子を入れ、内部温度計と短い長さの蒸留塔が取り付けられた500mL容の三口丸底フラスコに、ビス-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)エタンジヒドロクロライド(20.18g、54.63mmol)とオルトギ酸トリエチル(200mL)を加えた。酢酸(98%、パスツールピペットから約4滴)を添加し、その反応容器を130℃の油浴に置いた。ベージュ色のスラリーを加熱し攪拌するにつれて、無色透明液体が反応混合液(それ自体はピンク色を呈する)から留出し始めた。蒸留を終えるまで、加熱を約4時間続けた。反応混合物の最終温度は120℃であった。反応混合物を周囲温度まで冷却した後、ピンク色は消失した。固体生成物を濾過により分離し、ヘキサン(3×100mL)で洗浄した。真空乾燥により、18.21g(97%)の1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウムクロライドが白色結晶粉末として得られた。

30

【0292】

実施例40

67.5gのDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)と7.5gのヘキシルノルボルネンを混合することによって調製した75g質量のモノマー混合物を、Ru 815=0.0209gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0218gの存在下、20,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比、かつ、20,000:1:2のH_xN:Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、50.0℃の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

40

【0293】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=218秒。T_{max}=219.2℃。

【0294】

実施例41

67.5gのDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)と7.5gのヘキシルノルボルネンを混合することによって調製した75g質量のモノマー混合物を、Ru 815=0.0209gを用い、20,000:1のDCP

50

D:Ru反応比、かつ、20,000:1の H_xN :Ru反応比にて、51.3 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【0295】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=194秒。 T_{max} =190.9 。

【0296】

実施例42

56.25gのDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)と18.75gのヘキシルノルボルネンを混合することによって調製した75g質量のモノマー混合物を、Ru 823=0.0136gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0141gの存在下、30,000:1:2のDCPD:Ru:s-ImesHCCl₃反応比、かつ、30,000:1:2の H_xN :Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、27.6 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

10

【0297】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=192秒。 T_{max} =199.3 。

【0298】

実施例43

56.25gのDCPD(24wt%三量体化DCPDを含有)と18.75gのヘキシルノルボルネンを混合することによって調製した75g質量のモノマー混合物を、Ru 823=0.0136gを用い、30,000:1のDCPD:Ru反応比、かつ、30,000:1の H_xN :Ru反応比にて、27.7 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

【0299】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=155秒。 T_{max} =171.4 。

【0300】

実施例44

75g質量のヘキシルノルボルネンを、Ru 823=0.0115gを用い、s-ImesHCCl₃、0.0119gの存在下、30,000:1:2の H_xN :Ru:s-ImesHCCl₃反応比にて、28.3 の開始温度まで混合物を加熱することによって重合した。

20

【0301】

結果:最高温度(T_{max})に達する時間=175秒。 T_{max} =155.7 。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/360,775

(32)優先日 平成14年3月1日(2002.3.1)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100118773

弁理士 藤田 節

(72)発明者 ベル, アンドリュー

アメリカ合衆国 44107-4827 オハイオ州, レイク ウッド, ルイス ドライブ 1511

(72)発明者 グラブス, 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, スブルース ストリート 1700

(72)発明者 モーガン, ジョン, ピー.

アメリカ合衆国 91104 カリフォルニア州, パサデナ, イースト クラリー ストリート 2148

(72)発明者 ムーア, ジェイソン, エル.

アメリカ合衆国 77340-2215 テキサス州, ハンツビル, ボウデン ロード 10, アパートメント イー.

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 国際公開第00/071554(WO, A1)

特開2001-002719(JP, A)

米国特許第06107420(US, A)

S.C.Schurer et al., Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst, *Angew.Chem.Int.Ed.*, WILEY-VCH, 2000年, Vol.39, No.21, Pages3898-3901

M.Scholl et al., Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands, *Organic Letters*, American Chemical Society, 1999年, Vol.1, No.6, Pages953-956

T.Weskamp et al., A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis, *Angew.Chem.Int.Ed.*, WILEY-VCH, 1998年, Vol.37, No.18, Pages2490-2493

T.M.TRNKA, The Development of L₂X₂Ru=CHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *ACC.Chem.Res.*, American Chemical Society, 2001年, Vol.34, No.1, Pages18-29

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C08G 61/08

C07C 1/00 - 409/44