

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-539781

(P2009-539781A)

(43) 公表日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 17/00 (2006.01)	C07F 17/00 C S P	4H006
C07B 53/00 (2006.01)	C07B 53/00 G	4H050
C07F 9/50 (2006.01)	C07F 9/50	
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

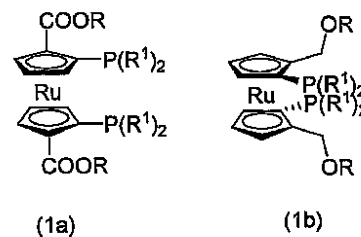
(21) 出願番号	特願2009-513539 (P2009-513539)	(71) 出願人	507190994 上海交通大学 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号
(86) (22) 出願日	平成19年6月8日 (2007.6.8)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月5日 (2008.12.5)	(74) 代理人	100101292 弁理士 松嶋 善之
(86) 国際出願番号	PCT/CN2007/001824	(72) 発明者	張 万斌 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学内
(87) 国際公開番号	W02007/140717	(72) 発明者	謝 芳 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号 上海交通大学内
(87) 国際公開日	平成19年12月13日 (2007.12.13)		
(31) 優先権主張番号	200610027408.3		
(32) 優先日	平成18年6月8日 (2006.6.8)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	200610027409.8		
(32) 優先日	平成18年6月8日 (2006.6.8)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子及びその合成方法

(57) 【要約】

本発明は、化学工業の技術分野における C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子及び合成方法に係わるものである。本発明は、(S)-(S)-1, 1'-ビス(ジフェニルフォスフィン)-2, 2'-ビス((S)-4-イソプロピルオキサゾリン)ルテノセンを最初原料とし、2ステップまたは3ステップの反応により目標化合物を作製する。まず、(1)(S)-(S)-1, 1'-ビス(ジフェニルフォスフィン)-2, 2'-ビス((S)-4-イソプロピルオキサゾリン)ルテノセンをトリフルオロ酢酸の作用においてオキサゾリン環を開環してエステルアミド類化合物を得、次に、エステル交換または還元とアルキル化により目標化合物の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を得る。本発明により作製した配位子は、各種の金属触媒の非対称反応に適用することができ、高い反応活性と立体選択性をもつ。その構造式は下記の通りである。

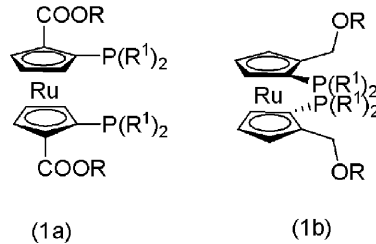


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子であって、その構造式が下記(1a)又は(1b)の通りであることを特徴とするルテノセンビスホスフィン配位子。

【化 1】



10

(但し、Rはメチル基またはエチル基を示す。R¹は直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又はアルキルアミノ基を示す。)

【請求項 2】

面性キラリティーが S, S 体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子。

20

【請求項 3】

前記構造式中の R¹ がフェニル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子。

【請求項 4】

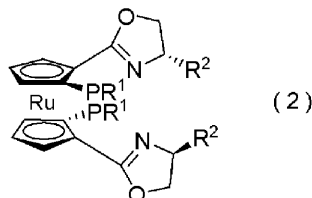
C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法であって、

ステップ(1) 下記構造式(2)で表されるジオキサゾリン化合物と酸とを溶媒中で反応させてオキサゾリン環を開環し、次いで得られた化合物と無水酢酸とを反応させて、相当するエステルアミド類化合物を得るステップと、

30

ステップ(2A) 該エステルアミド類化合物と、一般式；R-OM(但し、Rは前記と同義。Mはアルカリ金属原子を示す。)で表されるアルコラートとを反応させるステップと、を含むことを特徴とする下記構造式(1a)で表される C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法。

【化 2】

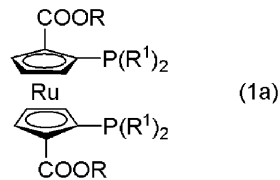


(2)

40

(但し、R¹は前記と同義。R²はアルキル基を示す)

【化 3】



(但し、R、R¹は前記と同義。)

【請求項 5】

10

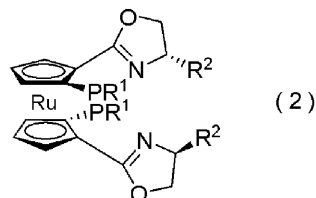
C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法であって、

ステップ(1)下記構造式(2)で表されるジオキサゾリン化合物と酸とを溶媒中で反応させてオキサゾリン環を開環し、次いで得られた化合物と無水酢酸とを反応させて、相当するエステルアミド類化合物を得るステップと、

ステップ(2B)該エステルアミド類化合物と強塩基とを反応させ、得られた生成物と一般式; R₂SO₄(但し、Rは前記と同義。)で表されるアルキル化剤とを塩基の存在下に反応させるステップと、を含むことを特徴とする下記構造式(1b)で表されるC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法。

【化 4】

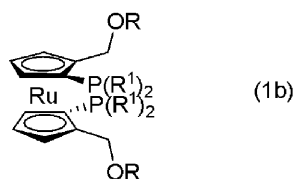
20



(但し、R¹は前記と同義。R²はアルキル基を示す。)

【化 5】

30



(但し、R、R¹は前記と同義。)

【請求項 6】

前記ステップ(1)において、酸がトリフルオロ酢酸であることを特徴とする請求項4又は5記載のC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法。

40

【請求項 7】

前記ステップ(1)において、トリフルオロ酢酸が存在する条件において、加水分解を行い、得られた加水分解生成物と無水酢酸とを塩基の存在下に反応させアシル化を行うことを特徴とする請求項4又は5記載のC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法。

【請求項 8】

前記ステップ(2B)において、強塩基がテトラヒドロリチウムアルミニウムである請求項5記載のC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学工業技術分野におけるキラリティー配位子及びその合成方法に関し、特に、 C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子及びその合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

キラリティー薬物工業の速やかな興起は、主に非対称合成の方法学研究の大きな発展に恵まれているからであり、逆に、キラリティー薬物工業はまた非対称合成の方法学の研究を促進している。有機合成において非対称触媒はキラリティー化合物を取得するための最も有効で有利な方法の一つである。有機合成の非対称触媒の反応において、高い反応活性と高いキラリティー選択性を得るポイントはキラリティーホスフィン配位子の構造にある。従って、キラリティーホスフィン配位子の開発は学术界と産業界により注目されている重点的な研究分野となっている。

10

【0003】

1996年、張万斌と池田功グループは初めて面性キラリティーだけをもつ C_2 -対称のフェロセンP, P-配位子を合成し、それをアリル置換反応に成功に適用し、94% e.eの高い光学収率を得た。

【0004】

C_2 -対称の軸性キラリティー配位子と同様に、非対称触媒反応において、キラリティー配位子と金属配位が形成する二面角の大きさは触媒反応における非対称誘導に影響する鍵となる要因であることが多い。この角の微小な変換によって、非対称触媒反応の立体選択性に大きな影響を与える可能性がある。フェロセン類配位子の場合、ちょうどメタロセンの変換により、2つのシクロペンタジエニド環の間の距離を調整して、配位子が金属と配位するとき形成する二面角(捻り角)を変化させ、最終的に触媒反応のキラリティーフィールドを変化させることができると推定されている。本発明は、この概念により指導され、面性キラリティーだけをもつ新型の C_2 -対称のルテノセンビスホスフィン配位子を設計合成し、面性キラリティーにおける二面角の非対称触媒反応への影響を考察することにより、高い触媒活性と高いキラリティー選択性及び広い適用性をもつ新型触媒の選出を図っている。

20

30

【0005】

従来技術に関する文献を検索した結果、本発明のテーマと同様または類似の文献報告はない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来技術の不足に対して、 C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を提供し、それによってより良好な非対称触媒効果をもつ面性キラリティー配位子の選出を目的としている。

40

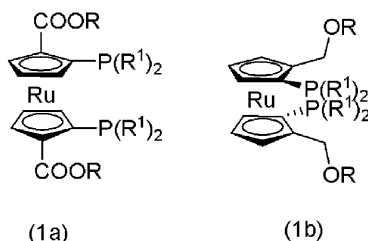
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は下記の技術思想により実現する。本発明の C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の構造式は下記(1a)又は(1b)の通りである。

【0008】

【化 1】



【0009】

また、本発明の配位子の面性キラリティーは立体配置が S , S である。

10

【0010】

また、本発明の配位子の面性キラリティーだけを持つテノセン配位子において、構造式中の R¹ がフェニル基である。

【0011】

また、本発明は C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法であって、

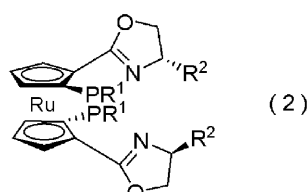
ステップ(1) 下記構造式(2)で表されるジオキサゾリン化合物と酸とを溶媒中で反応させてオキサゾリン環を開環し、次いで得られた化合物と無水酢酸とを反応させて、相当するエステルアミド類化合物を得るステップと、

20

ステップ(2A) 該エステルアミド類化合物と、一般式；R-OM(但し、Rは前記と同義。Mはアルカリ金属原子を示す。)で表されるアルコールとを反応させるステップを含むことを特徴とする下記構造式(1a)で表されるC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法である。

【0012】

【化 2】

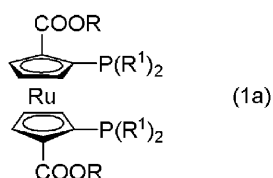


30

(但し、R¹は前記と同義。R²はアルキル基を示す。)

【0013】

【化 3】



40

(但し、R、R¹は前記と同義。)

【0014】

また、本発明は C₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法であって、

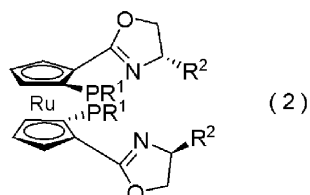
ステップ(1) 下記構造式(2)で表されるジオキサゾリン化合物と酸とを溶媒中で反応させてオキサゾリン環を開環し、次いで得られた化合物と無水酢酸とを反応させて、相当するエステルアミド類化合物を得るステップと、

50

ステップ(2B)該エステルアミド類化合物と強塩基とを反応させ、得られた生成物と一般式； R_2SO_4 （但し、Rは前記と同義。）で表されるアルキル化剤とを塩基の存在下に反応させるステップとを含むことを特徴とする下記構造式(1b)で表される C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法である。

【0015】

【化4】

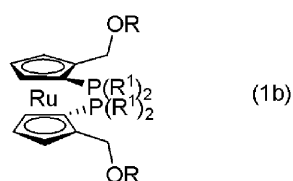


10

(但し、 R^1 は前記と同義。 R^2 はアルキル基を示す。)

【0016】

【化5】



20

(但し、R、 R^1 は前記と同義。)

【0017】

また、本発明は前記ステップ(1)において、酸がトリフルオロ酢酸であることを特徴とする C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法である。

【0018】

また、本発明は前記ステップ(1)において、トリフルオロ酢酸が存在する条件において、加水分解を行い、得られた加水分解生成物と無水酢酸とを塩基の存在下に反応させアシル化を行うことを特徴とする C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法である。

30

【0019】

また、本発明は前記ステップ(2B)において、強塩基がテトラヒドロリチウムアルミニウムであることを特徴とする C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子の合成方法である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の配位子は、面性キラリティーだけをもつ C_2 -対称のビスホスフィン配位子である。このような配位子は、非対称シクロプロパン化反応、アリル置換反応、官能基化または非官能基化のオレフィンおよびイミン類化合物の水素化など各種の金属触媒の非対称反応に適用することができ、高い反応活性と立体選択性を持ち、応用の先行きが比較的広い。

40

【0021】

また、本発明により合成した配位子は、まったく新しいタイプの面性キラリティーだけをもつ C_2 -対称のルテノセンに基づくビスホスフィン配位子である。さらに、この分野における配位子の構成・効果関係と非対称触媒の効果間の規律を見つけ、それを指導として高い触媒活性と高いキラリティー選択性をもつ広い適用性の新型触媒を設計合成することができる。

50

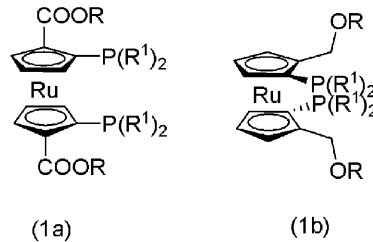
【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子は、下記構造式(1a)又は(1b)で表される。

【0023】

【化6】



10

【0024】

構造式(1a)又は(1b)の式中のRはメチル基又はエチル基を示す。R¹は直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はアラルキル基を示す。前記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、iso-オクチル基、n-デシル基、n-オクタデシル基、iso-オクタデシル基等の炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられ、該アルキル基は炭素数1~5の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましい。前記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。これらの基の中、構造式中のR¹はフェニル基が特に好ましい。

20

【0025】

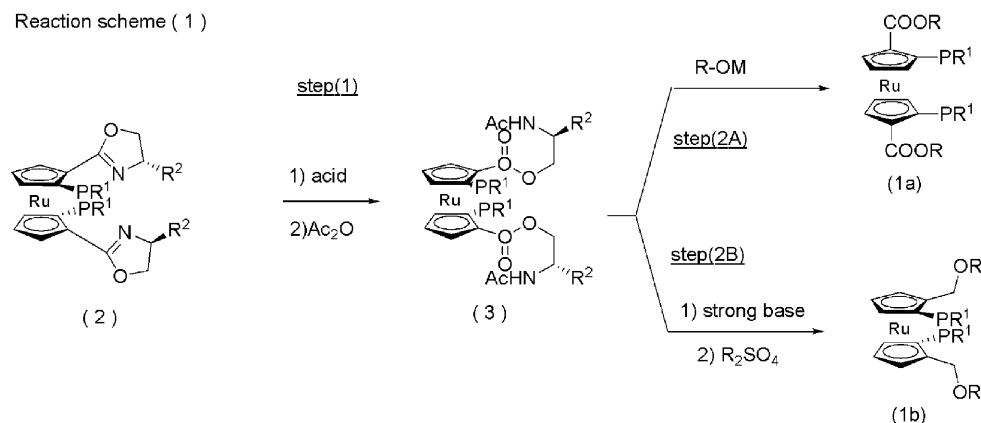
前記構造式(1a)又は(1b)の C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を得るには、下記反応スキーム(1)に従って構造式(2)で表されるジオキサゾリン化合物と酸とを溶媒中で反応させてオキサゾリン環を開環し(以下、「第1-1の反応」と呼ぶ)、次いで得られた化合物と無水酢酸とを反応させて(以下、「第1-2の反応」と呼ぶ)、相当するエステルアミド類化合物(構造式(3))を得るステップ(1)を行った後、後述するステップ(2A)又は(2B)を行うことにより製造することができる。

30

【0026】

【化7】

Reaction scheme (1)



40

(式中、R、R¹、R²及びMは前記と同義。)

50

【 0 0 2 7 】

ステップ(1)で使用する出発原料のジオキサゾリン化合物の構造式(2)中のRは、前記と同義である。R²はアルキル基を示し、該アルキル基の種類は特に制限されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~5の低級アルキル基が好ましい。

【 0 0 2 8 】

第1-1の反応で使用する酸の種類は、例えば、塩酸、硫酸、蔞酸、燐酸、過塩素酸、過ヨウ素酸、フッ化水素酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、氷酢酸等の1種又は2種以上を組み合わせ用いることが出来、これらの中、トリフルオロ酢酸が特に好ましい。酸の使用量は構造式(2)のジオキサゾリン化合物に対して1~50倍モル、好ましくは15~35倍モルが望ましい。また、使用する溶媒は、水、低級ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ジ低級アルキルエーテル、環状エーテル、低級ジアルコキシエタン、脂肪族アミド等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒として用いられる。有機溶媒としては例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の低級ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のジ低級アルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジベンジルオキシエタン等の低級ジアルコキシエタン、ジメチルホルムアミド等の脂肪族アミド等が挙げられる。本発明において、第1-1の反応で使用する溶媒は、水とテトラヒドロフランの混合溶媒が好ましい。

10

20

【 0 0 2 9 】

第1-1の反応の反応条件は反応温度が40以下、好ましくは-20~30で、反応時間は5時間以上、好ましくは10~30時間で、ジオキサゾリン化合物の開環反応を行う。

【 0 0 3 0 】

ステップ(1)では、前記第1-1の反応に引き続き、第1-2の反応を行い前記ジオキサゾリン化合物の開環反応で得られた化合物と無水酢酸とを溶媒中で反応させる。

【 0 0 3 1 】

無水酢酸の添加量は、前記構造式(2)のジオキサゾリン化合物に対して2~50倍モル、好ましくは30~40倍モルになるように添加することが望ましい。また、第1-2の反応で使用できる溶媒は、低級ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ジ低級アルキルエーテル、環状エーテル、低級ジアルコキシエタン、脂肪族アミド等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒として用いられる。具体的には例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の低級ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のジ低級アルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジベンジルオキシエタン等の低級ジアルコキシエタン、ジメチルホルムアミド等の脂肪族アミド等が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上で用いられる。また、かかる反応において、塩基の存在下に反応を行うことにより、反応効率を高めることができる。使用できる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア等の無機塩基類、トリメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、ピリジン、-ピコリン、-ピコリン、-ピコリン、4-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、1,3-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、N-エチルピペリジン、キノリン、イソキノリン、

30

40

50

N, N - ジメチルピペラジン、N, N - ジエチルピペラジン、キナルジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、3, 5 - ルチジン、2, 6 - ルチジン、4 - メチルモルホリン、2, 4, 6 - コリジン等の有機塩基類、ピリジル基やジメチルアミノベンジル基を有するイオン交換樹脂等が挙げられ、これらの塩基の中、特にピリジンが好ましい。塩基の添加量は、前記構造式(2)のジオキサゾリン化合物に対して10~100倍モル、好ましくは35~65倍モルになるように添加することが望ましい。

【0032】

第1-2の反応の反応条件は反応温度が-10~50、好ましくは10~35で、反応時間は5時間以上、好ましくは10~30時間である。

【0033】

反応終了後、反応溶液から溶媒を除去して目的物を回収し、エステルアミド類化合物(構造式(3))を得る。

【0034】

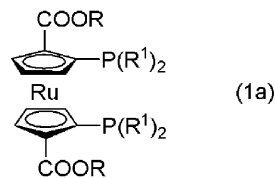
本発明では前記ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物を用いて、ステップ(2A)又は(2B)を行うことにより目的とする構造式(1a)又は(1b)のC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を製造することができる。

【0035】

ステップ(2A)では、ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物(構造式(3))と、一般式; R-OM(但し、Rは前記と同義。Mはアルカリ金属原子を示す。)で表されるアルコールとを溶媒中で反応させ、下記構造式(1a)で表されるC₂-対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を得る。

【0036】

【化8】



(但し、R、R¹は前記と同義。)

【0037】

ステップ(2A)で使用するアルコールは、一般式; R-OMで示され、式中のRは、前記構造式(1a)の式中のRに相当する基であり、具体的には、前述したとおり、Rはメチル基又はエチル基を示す。また、式中のMはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子を示す。

【0038】

アルコールの添加量は、ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物(構造式(3))に対して10~100倍モル、好ましくは30~50倍モルである。

【0039】

また、使用できる溶媒としては、例えば低級ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ジ低級アルキルエーテル、環状エーテル、低級ジアルコキシエタン、脂肪族アミド等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒として用いられる。具体的には例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の低級ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のジ低級アルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソリン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジベンジルオキシエタン等の低級ジアルコキシエタン、ジメチルホルムアミド等の脂肪族アミド等が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上で用いられる。

【0040】

10

20

30

40

50

反応条件は、反応温度が $-10 \sim 100$ 、好ましくは $5 \sim 30$ であり、反応時間は 5 時間以上、好ましくは $12 \sim 24$ 時間である。

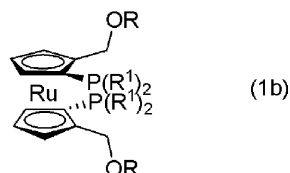
【0041】

ステップ(2B)では、前記ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物(構造式(3))と強塩基とを反応させ、得られた生成物と一般式 R_2SO_4 (但し、Rは前記と同義。)で表されるアルキル化剤とを塩基の存在下に反応し、下記構造式(1b)で表される C_2 -対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を得る。

【0042】

【化9】

10



(但し、R、R¹は前記と同義。)

【0043】

ステップ(2B)では、まず、前記ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物(構造式(3))と、強塩基とを溶媒中で反応させる。使用する強塩基としては、例えば金属ナトリウム、金属カリウム、アルキル化リチウム、テトラヒドロリチウムアルミニウム等が挙げられ、これらの中、テトラヒドロリチウムアルミニウムが特に好ましい。強塩基の添加量は、前記ステップ(1)で得られたエステルアミド類化合物(構造式(3))に対して $1 \sim 20$ 倍モル、好ましくは $3 \sim 10$ 倍モルである。使用する溶媒としては、例えば低級ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ジ低級アルキルエーテル、環状エーテル、低級ジアルコキシエタン、脂肪族アミド等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒として用いられる。具体的には例えばクロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等の低級ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のジ低級アルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジプトキシエタン、1,2-ジベンジルオキシエタン等の低級ジアルコキシエタン、ジメチルホルムアミド等の脂肪族アミド等が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上で用いられる。

20

30

【0044】

反応条件は反応温度が $-10 \sim 100$ 、好ましくは $5 \sim 30$ であり、反応時間は 1 時間以上、好ましくは $1 \sim 8$ 時間である。

【0045】

次いで、ステップ(2B)では前記で得られた生成物(以下、「生成物(2b₁)」と呼ぶ)とアルキル化剤とを溶媒中で反応させる。

40

【0046】

使用するアルキル化剤は、一般式 R_2SO_4 (但し、Rは前記と同義。)で表されるアルキル硫酸エステルを使用することができ、式中のRは、前記構造式(1b)の式中のRに相当する基であり、具体的には、前述したとおり、Rはメチル基又はエチル基を示す。

【0047】

アルキル化剤の添加量は前記生成物(2b₁)に対して $1 \sim 6$ 倍モル、好ましくは $2 \sim 4$ 倍モルである。

【0048】

前記塩基は、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸

50

化バリウム、アンモニア等の無機塩基類、トリメチルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N - ジエチルシクロヘキシルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、N, N' - ジメチルピペラジン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、N, N - , N', N' - テトラメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、ピリジン、
 - ピコリン、 - ピコリン、 - ピコリン、4 - エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、1, 3 - ジアザピシクロ [5, 4, 0] ウンデセン、1, 8 - ジアザピシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセン、N - エチルピペリジン、キノリン、イソキノリン、N, N - ジメチルピペラジン、N, N - ジエチルピペラジン、キナルジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、3, 5 - ルチジン、2, 6 - ルチジン、4 - メチルモルホリン、2, 4, 6 - コリジン等の有機塩基類、ピリジル基やジメチルアミノベンジル基を有するイオン交換樹脂等が挙げられ、これらの塩基の中、特に水酸化ナトリウムが好ましい。塩基の使用量は前記生成物 (2 b₁) に対して 1 ~ 10 倍モル、好ましくは 5 ~ 8 倍モルである。

10

【 0 0 4 9 】

使用できる溶媒は、生成物に対して不活性溶媒が用いられ、例えば、N - メチル - 2 - ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 - ブチロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3 - プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の 1 種または 2 種以上を混合した溶媒が挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

反応条件は反応温度が - 10 ~ 100 、好ましくは 20 ~ 50 であり、反応時間は 5 時間以上、好ましくは 8 ~ 48 時間である。

【 0 0 5 1 】

前記ステップ (2 A) 又は (2 B) において、反応終了後、必要により精製を行って構造式 (1 a) 又は (1 b) で表される C₂ - 対称の面性キラリティーだけをもつルテノセンビスホスフィン配位子を得る。

30

【 0 0 5 2 】

〔 実施例 1 〕

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

1 . アミドエステル (3) の調製

(S) - (S) - 1, 1' - ビス (ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス ((S) - 4 - イソプロピルオキサゾリン) ルテノセン (1 . 65 g, 2 mmol) をテトラヒドロフラン (40 mL) に溶解させた後、順次水 (2 mL)、トリフルオロ酢酸 (3 . 8 mL, 49 . 4 mmol)、無水硫酸ナトリウム Na₂SO₄ (18 . 8 g) を加え、懸濁液を室温において攪拌して 1 夜置き、濾過して、溶剤を蒸発除去し、残留物をジクロロメタン (40 mL) に溶解させた後、順次ピリジン (7 . 2 mL, 89 mmol)、酸無水物 (12 . 0 mL, 76 . 4 mmol) を加え、室温において攪拌して 1 夜置き、混合物をジクロロメタン (80 mL) で希釈し、それぞれ希塩酸 (10%)、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い (酢酸エチル)、目標生成物 1 . 56 g を得、y = 82 . 8% である。

40

【 0 0 5 3 】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : 7 . 34 - 7 . 14 (m, 20 H, Ar H), 6 . 59 - 6 . 58 (brs, 2 H, NH), 5 . 39 (brs, 2 H, R c H)

50

, 4.83 (brs, 2H, R_cH), 4.39 - 4.34 (dd, J = 4 Hz, 15.6, 2H, OCH), 4.05 - 4.01 (dd, J = 3.6 Hz, 11.2H, OCH), 3.90 (m, 2H, NCH), 3.82 (brs, 2H, FCH), 2.18 - 2.17 (m, 2H, Me₂CH), 2.16 (s, 6H, COCH₃), 1.02 - 1.00 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃), 0.99 - 0.97 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃)。

【0054】

2. (S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス(メトキシカルボニル)ルテノセン(1)の調製

アミドエステル(0.30g、0.32mmol)をテトラヒドロフラン(8mL)に溶解させた後、室温においてその中にナトリウム(0.3g、40equiv.)とメタノール(10mL)によるメトキシナトリウム溶液を加え、室温において攪拌して1夜置く。25%(v/v)酢酸のメタノール溶液でpHを中性に調整して、溶剤を蒸発除去し、ジクロロメタン(20mL)に溶解させ、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル/石油エーテル = 1 : 6)、薄い緑色の固体0.17gを得、y = 71.5%である。

10

【0055】

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): 7.34 - 7.17 (m, 20H, ArH), 5.42 - 5.41 (brs, 2H, FCH), 4.70 - 4.67 (t, J = 5.2 Hz, 2H, FcH), 3.87 (brs, 2H, FcH), 3.70 (s, 6H, OCH₃)。

20

【0056】

[実施例2]

1. アミドエステル(3)の調製

(S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス((S) - 4 - イソプロピルオキサゾリン)ルテノセン(1.65g、2mmol)をテトラヒドロフラン(40mL)に溶解させた後、順次水(2mL)、トリフルオロ酢酸(3.8mL、49.4mmol)、無水硫酸ナトリウムNa₂SO₄(18.8g)を加え、懸濁液を室温において攪拌して1夜置き、濾過して、溶剤を蒸発除去し、残留物をジクロロメタン(40mL)に溶解させた後、順次ピリジン(7.2mL、89mmol)、酸無水物(12.0mL、76.4mmol)を加え、室温において攪拌して1夜置き、混合物をジクロロメタン(80mL)で希釈し、それぞれ希塩酸(10%)、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル)、目標生成物1.56gを得、y = 82.8%である。

30

【0057】

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): 7.34 - 7.14 (m, 20H, ArH), 6.59 - 6.58 (brs, 2H, NH), 5.39 (brs, 2H, R_cH), 4.83 (brs, 2H, R_cH), 4.39 - 4.34 (dd, J = 4 Hz, 15.6, 2H, OCH), 4.05 - 4.01 (dd, J = 3.6 Hz, 11.2H, OCH), 3.90 (m, 2H, NCH), 3.82 (brs, 2H, FCH), 2.18 - 2.17 (m, 2H, Me₂CH), 2.16 (s, 6H, COCH₃), 1.02 - 1.00 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃), 0.99 - 0.97 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃)。

40

【0058】

2. (S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス(オキシエチルカルボニル)ルテノセン(1)の調製

アミドエステル(0.335g、0.36mmol)をテトラヒドロフラン(20mL)に溶解させた後、室温においてその中にナトリウム(0.6g、70equiv.)と

50

エタノール (40 mL) によるナトリウムエトキシド溶液を加え、室温において攪拌して 1 夜置く。25% (v/v) 酢酸のメタノール溶液で pH を中性に調整して、溶剤を蒸発除去し、ジクロロメタン (20 mL) に溶解させ、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い (酢酸エチル/石油エーテル = 1:6)、薄い緑色の固体 0.19 g を得、 $y = 73.7\%$ である。

【0059】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.30 - 7.16 (m, 20H, ArH), 5.42 - 5.41 (brs, 2H, FcH), 4.78 - 4.79 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H, FcH), 4.24 - 4.08 (m, 4H, OCH_2), 3.84 - 3.83 (brs, 2H, FcH), 1.13 - 1.10 (s, 6H, CH_3)。 10

【0060】

〔実施例 3〕

1. アミドエステル (3) の調製

(S) - (S) - 1, 1' - ビス (ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス ((S) - 4 - イソプロピルオキサゾリン) ルテノセン (1.65 g, 2 mmol) をテトラヒドロフラン (40 mL) に溶解させた後、順次水 (2 mL)、トリフルオロ酢酸 (3.8 mL, 49.4 mmol)、無水硫酸ナトリウム Na_2SO_4 (18.8 g) を加え、懸濁液を室温において攪拌して 1 夜置き、濾過して、溶剤を蒸発除去し、残留物をジクロロメタン (40 mL) に溶解させた後、順次ピリジン (7.2 mL, 89 mmol)、酸無水物 (12.0 mL, 76.4 mmol) を加え、室温において攪拌して 1 夜置き、混合物をジクロロメタン (80 mL) で希釈し、それぞれ希塩酸 (10%)、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い (酢酸エチル)、目標生成物 1.56 g を得、 $y = 82.8\%$ である。 20

【0061】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.34 - 7.14 (m, 20H, ArH), 6.59 - 6.58 (brs, 2H, NH), 5.39 (brs, 2H, R c H), 4.83 (brs, 2H, R c H), 4.39 - 4.34 (dd, $J = 4$ Hz, 15.6, 2H, OCH), 4.05 - 4.01 (dd, $J = 3.6$ Hz, 11.2H, OCH), 3.90 (m, 2H, NCH), 3.82 (brs, 2H, FcH), 2.18 - 2.17 (m, 2H, Me_2CH), 2.16 (s, 6H, COCH_3), 1.02 - 1.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 6H, CH_3), 0.99 - 0.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 6H, CH_3)。 30

【0062】

2. (S) - (S) - 1, 1' - ビス (ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ジメチロールルテノセン (1) の調製

テトラヒドロフラン (8 mL) とテトラヒドロリチウムアルミニウム (46 mg, 6 equiv.) を含む懸濁液にアミドエステル (188 g, 0.2 mmol) のテトラヒドロフラン (2 mL) 溶液を加え、室温において 2 ~ 3 h 攪拌し、氷水浴において丁寧に飽和硫酸ナトリウムを加えた後、3 倍の体積の酢酸エチルで希釈し、順次 10% の塩酸溶液、飽和炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、蒸発乾燥後の残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い (酢酸エチル/石油エーテル = 1:4)、生成物のグリコール 110 mg を得、 $y = 89.5\%$ である。 40

【0063】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.43 - 7.22 (m, 20H, Ar-H), 4.96 (b, 2H, R c H), 4.48 (d, $J = 12.8$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.23 (b, 2H, R c H), 4.05 (d, $J = 12.8$ Hz, $-\text{OCH}_2$), 3.92 (b, 2H, R c H), 3.34 (b, 2H, $-\text{OH}$)。 50

【0064】

3. (S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス(メトキシメチル)ルテノセン(1)の調製

グリコール(14 mg、0.022 mmol)をDMF(5 mL)に溶解させ、水酸化ナトリウム(5 mg、6 equiv.)とMe₂SO₄(8.4 μL)を加え、20~50において8 h 反応させ、反応液をジクロロメタンで希釈し、それぞれ水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル/石油エーテル=1:8)、目標化合物12.4 mgを得、y = 82.0%である。

【0065】

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 7.34 - 7.22(m, 20H, Ar-H), 4.83(b, 2H, R c H), 4.33 - 4.29(dd, J = 2.8, 11.2 Hz, 2H, -OCH₂), 4.25(b, 2H, R c H), 4.05(d, J = 11.2 Hz, -OCH₂), 3.83(b, 2H, R c H), 3.17(s, 6H, -OCH₃)。 10

【0066】

〔実施例4〕

1. アミドエステル(3)の調製

(S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ビス((S) - 4 - イソプロピルオキサゾリン)ルテノセン(1.65 g、2 mmol)をテトラヒドロフラン(40 mL)に溶解させた後、順次水(2 mL)、トリフルオロ酢酸(3.8 mL、49.4 mmol)、無水硫酸ナトリウムNa₂SO₄(18.8 g)を加え、懸濁液を室温において攪拌して1夜置き、濾過して、溶剤を蒸発除去し、残留物をジクロロメタン(40 mL)に溶解させた後、順次ピリジン(7.2 mL、89 mmol)、酸無水物(12.0 mL、76.4 mmol)を加え、室温において攪拌して1夜置き、混合物をジクロロメタン(80 mL)で希釈し、それぞれ希塩酸(10%)、水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル)、目標生成物1.56 gを得、y = 82.8%である。 20

【0067】

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 7.34 - 7.14(m, 20H, Ar H), 6.59 - 6.58(br s, 2H, NH), 5.39(br s, 2H, R c H), 4.83(br s, 2H, R c H), 4.39 - 4.34(dd, J = 4 Hz, 15.6, 2H, OCH), 4.05 - 4.01(dd, J = 3.6 Hz, 11.2 Hz, OCH), 3.90(m, 2H, NCH), 3.82(br s, 2H, FCH), 2.18 - 2.17(m, 2H, Me₂CH), 2.16(s, 6H, COCH₃), 1.02 - 1.00(d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃), 0.99 - 0.97(d, J = 8.8 Hz, 6H, CH₃)。 30

【0068】

2. (S) - (S) - 1, 1' - ビス(ジフェニルフォスフィン) - 2, 2' - ジメチロールルテノセン(1)の調製 40

テトラヒドロフラン(8 mL)とテトラヒドロリチウムアルミニウム(46 mg、6 equiv.)を含む懸濁液にアミドエステル(188 g、0.2 mmol)のテトラヒドロフラン(2 mL)溶液を加え、室温において2~3 h 攪拌し、氷水浴において丁寧に飽和硫酸ナトリウムを加えた後、3倍の体積の酢酸エチルで希釈し、順次10%の塩酸溶液、飽和炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、蒸発乾燥後の残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル/石油エーテル=1:4)、生成物のグリコール110 mgを得、y = 89.5%である。

【0069】

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 7.43 - 7.22(m, 20H, Ar-H), 4.96(b, 2H, R c H), 4.48(d, J = 12.8 Hz, 2H, -O 50

CH_2), 4.23 (b, 2H, R c H), 4.05 (d, $J = 12.8 \text{ Hz}$, $-\text{OCH}_2$), 3.92 (b, 2H, R c H), 3.34 (b, 2H, $-\text{OH}$).

【0070】

3-(S)-(S)-1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィン)-2,2'-ビス(オキシエチルメチル)ルテノセン(1)の調製

グリコール(33 mg、0.05 mmol)をDMSO(10 mL)に溶解させ、水酸化ナトリウム(12 mg、6 equiv.)と Et_2SO_4 (14.2 μL , 3 equiv.)を加え、20~50 において8 h 反応させ、反応液をジクロロメタンで希釈し、それぞれ水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤を蒸発除去して、残留物についてカラムクロマトグラフィーを行い(酢酸エチル/石油エーテル = 1 : 8)、目標化合物 27.9 mg を得、 $y = 78\%$ である。

10

【0071】

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 7.51 - 7.19 (m, 20H, Ar-H), 4.83 (b, 2H, R c H), 4.35 - 4.32 (dd, $J = 11.6, 2 \text{ Hz}$, 2H, R c CH_2), 4.26 (b, 2H, R c H), 4.10 (d, $J = 11.6 \text{ Hz}$, 2H, R c H), 3.82 (b, 2H, R c H), 3.40 - 3.24 (m, 4H, OCH_2), 0.89 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}_3$).

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2007/001824
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <p style="text-align: center;">See extra sheet</p> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <p style="text-align: center;">IPC C07F17/- C07F9/-</p> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI, CHEM ABS Data metallocene, ruthenium, metallocene (in Chinese word), ruthenium (in Chinese word)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 1876668 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 13 Dec.2006 (13.12.2006)the whole document, especially claims 1-4 and examples 1-4	1-8
PX	CN 1876667 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 13 Dec.2006 (13.12.2006)the whole document, especially claims 1-6 and examples 1-4	1-8
PA	CN 1876666 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 13 Dec.2006 (13.12.2006) the whole document	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&"document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">22 Aug.2007 (22.08.2007)</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">30 Aug. 2007 (30.08.2007)</p>
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <p style="text-align: center;">WANG, Jinghua</p> Telephone No. (86-10)62085691

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1166835 A (LONZA AG) 03 Dec.1997 (03.12.1997) the whole document	
A	WO 2004099226 A (UMICORE & CO AG KG) 18 Nov.2004 (18.11.2004) the whole document	
A	JP 2000256384 A (FUJI PHARM IND CO LTD) 19 Sep.2000 (19.09.2000) the whole document	
A	JP 2005047883 A (SHINKO KAGAKU KOGYO KK) 24 Feb.2005 (24.02.2005) the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/001824

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1876668 A	13.12.2006	NONE	
CN 1876667 A	13.12.2006	NONE	
CN 1876666 A	13.12.2006	NONE	
CN 1166835 A	03.12.1997	WO 9616971 A1	06.06.1996
		AU 4257396 A1	19.06.1996
		FI 972262 A	28.05.1997
		NO 972436 A	28.05.1997
		EP 0794957 A1	17.09.1997
		CZ 9701605 A3	15.10.1997
		SK 64697 A3	15.11.1997
		US 5760264 A	02.06.1998
		HU 77467 A	28.05.1998
		JP 10509968 T	29.09.1998
		KR 987000317 A	30.09.1998
		EP 0794957 B1	21.04.1999
		DE 59505728 G	27.05.1999
		HU 216288 B	28.06.1999
		ES 2130686 T3	01.07.1999
		NO 307885 B1	13.06.2000
WO 2004099226 A	18.11.2004	EP 1622920 A1	08.02.2006
		MXPA 05011392 A	01.12.2005
		EP 1622920 B1	23.08.2006
		DE 602004002114 E	05.10.2006
		US 2006241315 A	26.10.2006
		JP 2006525978 T	16.11.2006
		DE 602004002114 T2	29.03.2007
		ES 2271886 T3	16.04.2007
JP 2000256384 A	19.09.2000	NONE	
JP 2005047883 A	24.02.2005	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001824

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F17/02 (2006.01) i

C07F9/50 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2007/001824
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC C07F17/- C07F9/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI, CHEM ABS Data, 茂金属, 钌, metallocene, ruthenium		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 1876668 A (上海交通大学) 13.12 月 2006 (13.12.2006) 全文, 尤其权利要求 1-4, 实施例 1-4	1-8
PX	CN 1876667 A (上海交通大学) 13.12 月 2006 (13.12.2006) 全文, 尤其权利要求 1-6, 实施例 1-4	1-8
PA	CN 1876666 A (上海交通大学) 13.12 月 2006 (13.12.2006) 全文	1-8
A	CN 1166835 A (隆萨股份公司) 03.12 月 1997 (03.12.1997) 全文	
A	WO 2004099226 A (优美科两合公司) 18.11 月 2004 (18.11.2004) 全文	
A	JP 2000256384 A (富士药品工业株式会社) 19.9 月 2000 (19.09.2000) 全文	
A	JP 2005047883 A (新兴化学工业株式会社) 24.2 月 2005 (24.02.2005) 全文	
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“&” 同族专利的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 22.8 月 2007 (22.08.2007)		国际检索报告邮寄日期 30.8 月 2007 (30.08.2007)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区衙门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 王景华 电话号码: (86-10) 62085691

国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2007/001824	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1876668 A	13.12.2006	无	
CN 1876667 A	13.12.2006	无	
CN 1876666 A	13.12.2006	无	
CN 1166835 A	03.12.1997	WO 9616971 A1	06.06.1996
		AU 4257396 A1	19.06.1996
		FI 972262 A	28.05.1997
		NO 972436 A	28.05.1997
		EP 0794957 A1	17.09.1997
		CZ 9701605 A3	15.10.1997
		SK 64697 A3	15.11.1997
		US 5760264 A	02.06.1998
		HU 77467 A	28.05.1998
		JP 10509968 T	29.09.1998
		KR 987000317 A	30.09.1998
		EP 0794957 B1	21.04.1999
		DE 59505728 G	27.05.1999
		HU 216288 B	28.06.1999
		ES 2130686 T3	01.07.1999
		NO 307885 B1	13.06.2000
WO 2004099226 A	18.11.2004	EP 1622920 A1	08.02.2006
		MXPA 05011392 A	01.12.2005
		EP 1622920 B1	23.08.2006
		DE 602004002114 E	05.10.2006
		US 2006241315 A	26.10.2006
		JP 2006525978 T	16.11.2006
		DE 602004002114 T2	29.03.2007
		ES 2271886 T3	16.04.2007
JP 2000256384 A	19.09.2000	无	
JP 2005047883 A	24.02.2005	无	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/001824

续: A. 主题的分类

C07F17/02 (2006.01) i

C07F9/50 (2006.01) i

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 劉 徳竜

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72) 発明者 羅 麗

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72) 発明者 華 更紅

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72) 発明者 商 健

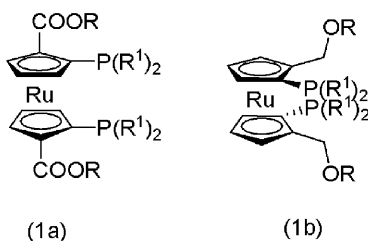
中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC81

4H050 AA01 AA02 AC40 AC50 AC81 BB12 BB14 BB17 BB25 BB31

BE22 WB11 WB21

【要約の続き】



(但し、Rはメチル基またはエチル基を示す。R¹は直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基又はアルキルアミノ基を示す。)