(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-513442
(P2024-513442A)
(43)公表日　令和6年3月25日(2024.3.25)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C07F 5/06 (2006.01)		C07F	5/06	ECSP　4H048
C07F 19/00 (2006.01)		C07F	19/00	4H049
C07F 9/28 (2006.01)		C07F	9/28	4H050
C07F 11/00 (2006.01)		C07F	11/00	A
C07F 7/08 (2006.01)		C07F	7/08	W

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全55頁）

(21)出願番号　特願2023-561315(P2023-561315)
(86)(22)出願日　令和4年3月30日(2022.3.30)
(85)翻訳文提出日　令和5年11月28日(2023.11.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/022488
(87)国際公開番号　WO2022/216491
(87)国際公開日　令和4年10月13日(2022.10.13)
(31)優先権主張番号　63/171,150
(32)優先日　令和3年4月6日(2021.4.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　511046391
ノボマー， インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター・ビュエル・ロード・２７５
(74)代理人　110001173
弁理士法人川口國際特許事務所
(72)発明者　テダー，ジョナサン・ディー
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター、ビュエル・ロード・２７５、ノボマー・インコーポレイテッド気付
(72)発明者　ウィルダース，アリスン・エム
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター、ビュエル・ロー
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　新規カルボニル化触媒及びそれを製造する方法

(57)【要約】
エポキシドとの反応が改善され、ラクトンとの反応が回避され、金属中心へのポリマー結合が弱められるように立体特性を改善し、それによってより速い閉環が促進され；加水分解の影響を受けやすくないことによってカルボニル化触媒の安定性を改善し、それによって副生物が低減され、ラクトンを製造するために使用した後のカルボニル化触媒の回収率が改善され；ラクトン生成物のリリース時間が最小限に抑えられるように改善された立体及び電子特性を有し、それによって副反応が低減される、カルボニル化触媒として有用である化合物及び方法が本明細書に開示される。

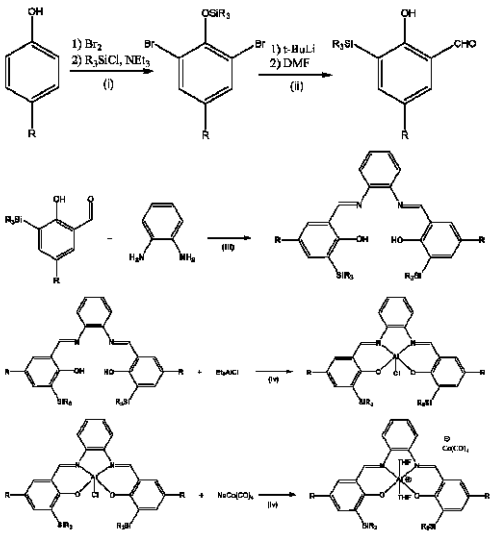
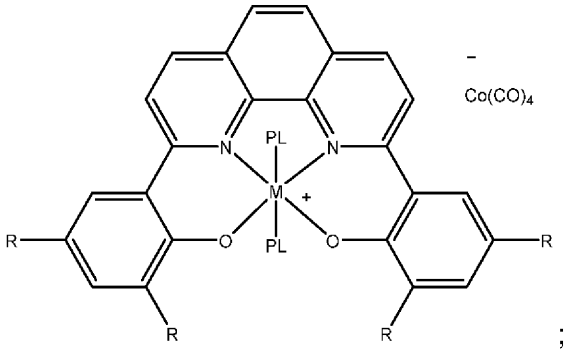
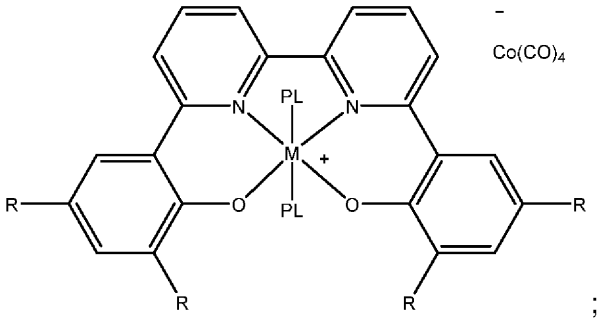
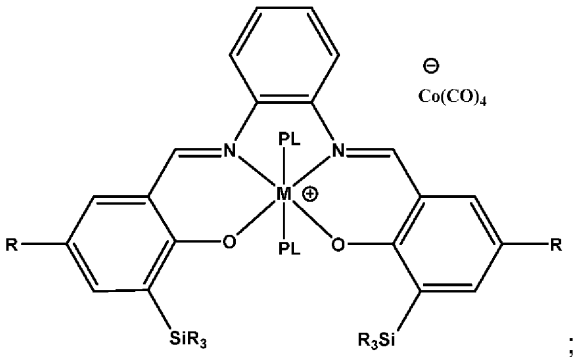


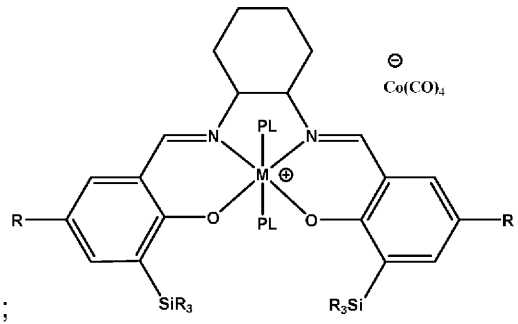
FIG. 1

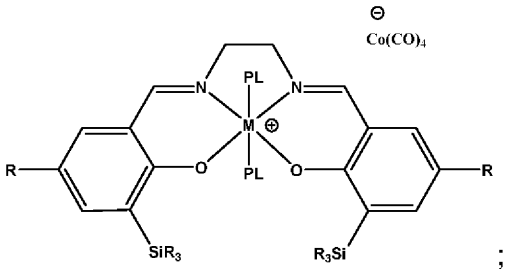
【特許請求の範囲】
【請求項１】
次式のうちの１つによる化合物。
【化１】

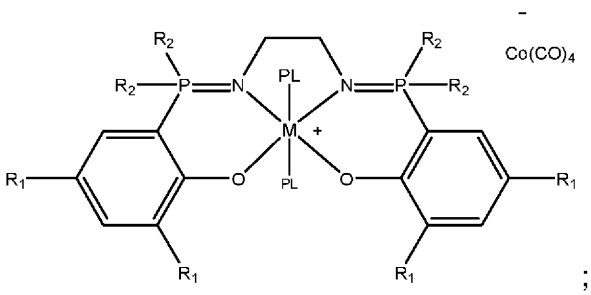


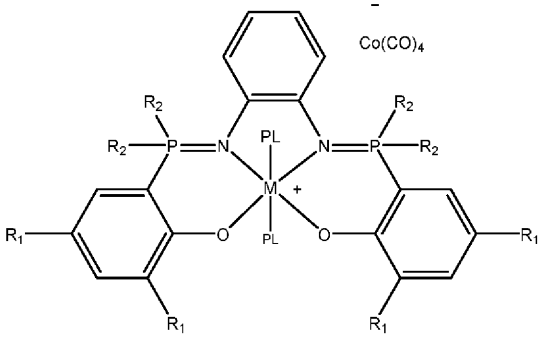
;


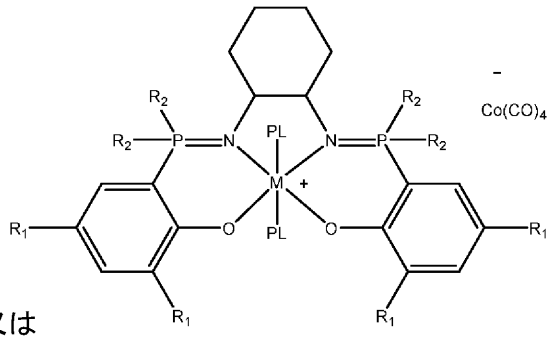
;


;


;


;


;


;又は


:

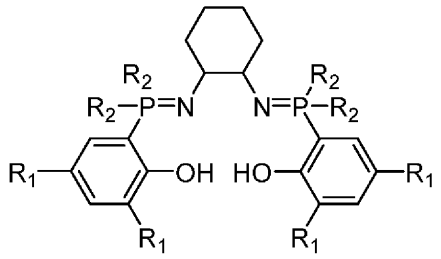
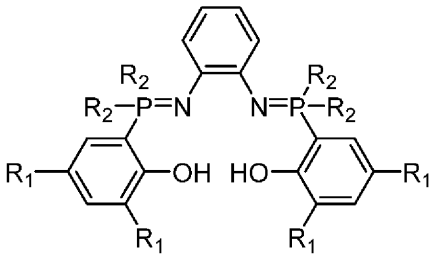
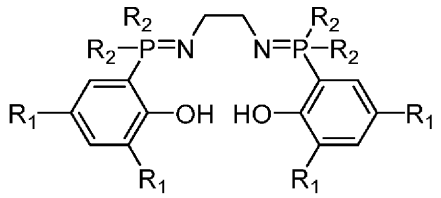
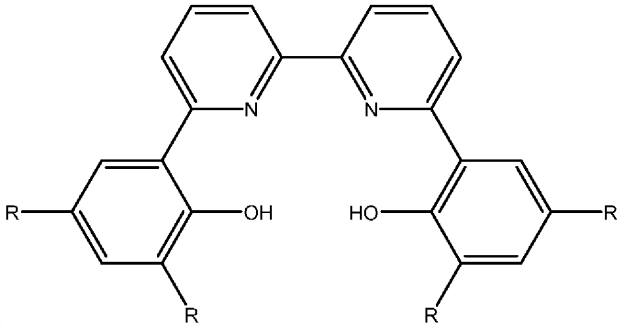
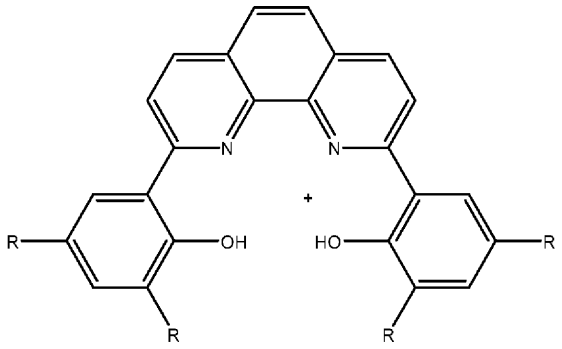
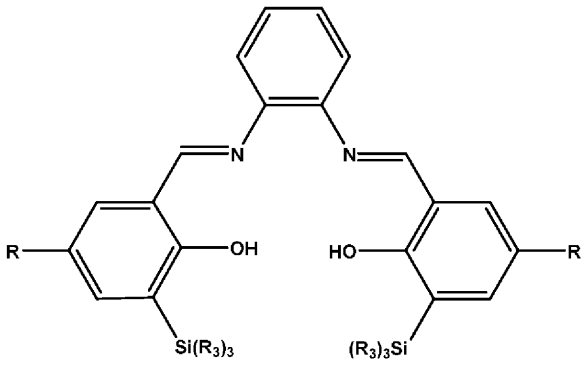
（式中、
Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、
Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アリール又はアルキル基であり、
Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール又はアルコキシド基であり、
Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
ＰＬは、極性リガンドの残基であり、
Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属である。）
【請求項２】
Ｒが、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、

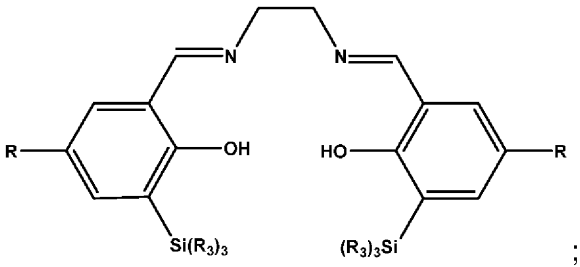
Ｒ１が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ２が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ３が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
ＰＬが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、又はそれらの組合せの残基であり、
Ｍが、各出現ごとに別々にアルミニウム又はクロムである、
請求項１に記載の化合物。

【請求項３】

請求項１又は２に記載の化合物を調製する方法であって、
次式

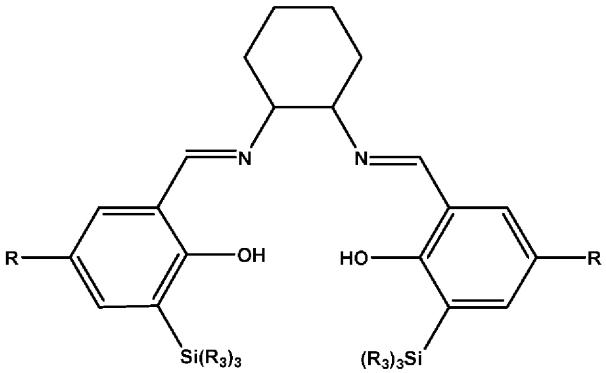
【化２】


;

;

;

;

;

;



;

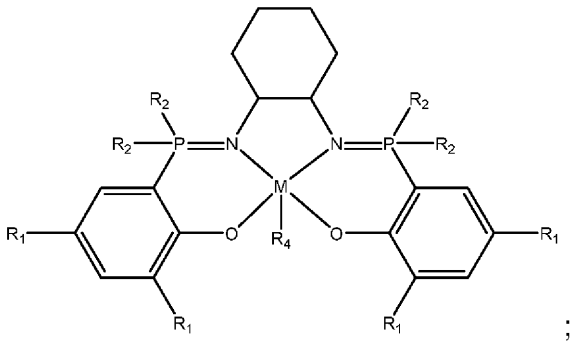
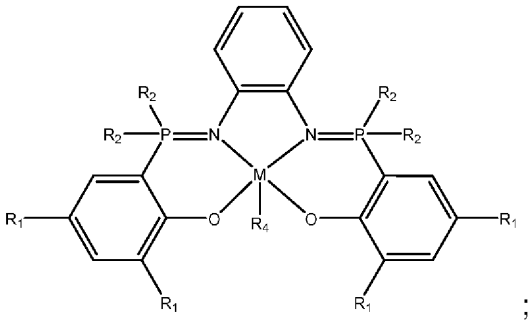
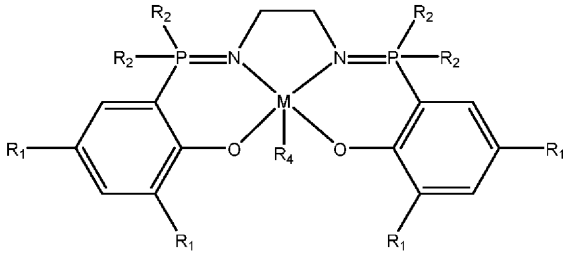
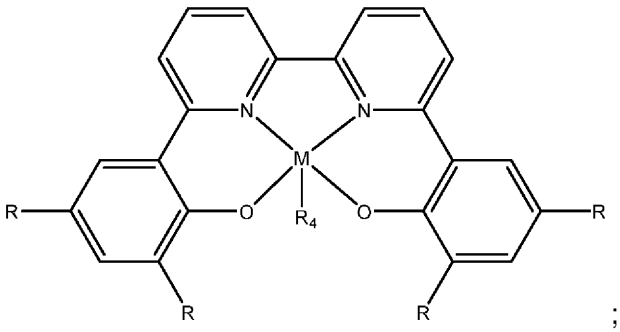
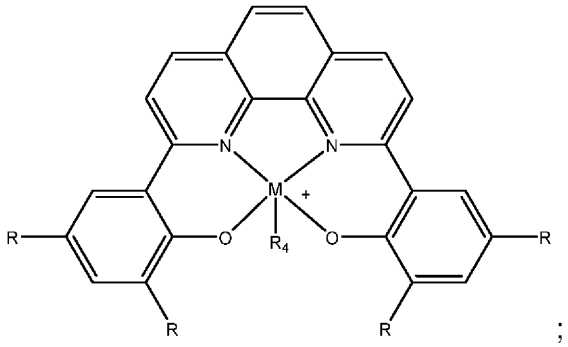
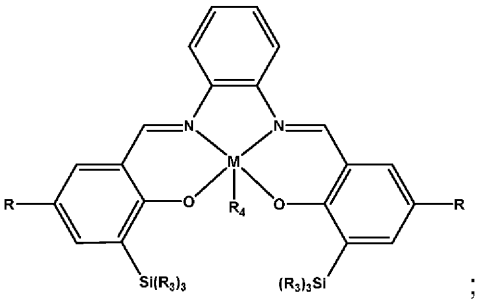
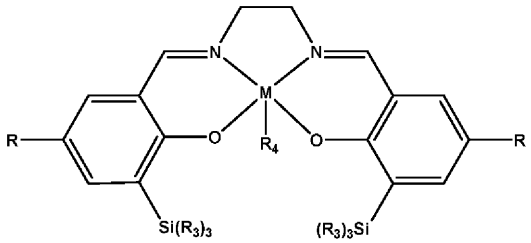
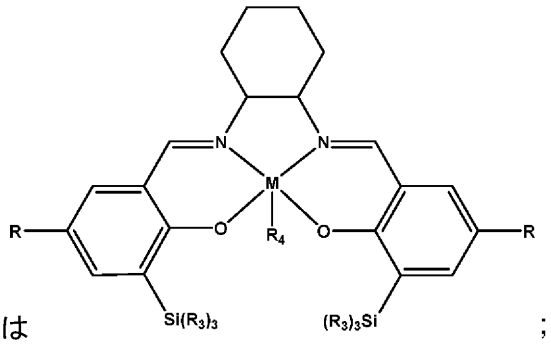
又は



;

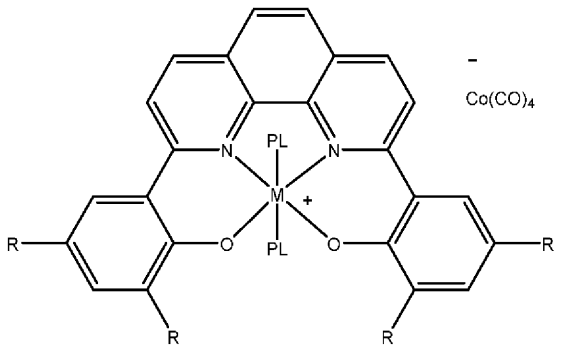
のうちの１つによる化合物とメタル化剤を接触させて、次式

【化３】

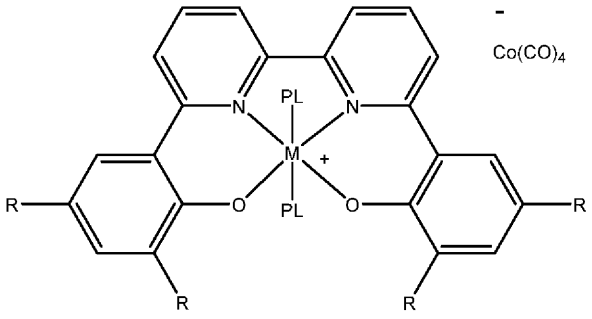

;

;

;

;

;

;

;又は

;

による化合物のうちの１種を形成するステップ、及び
形成された化合物と金属カルボニルを、以下の化合物

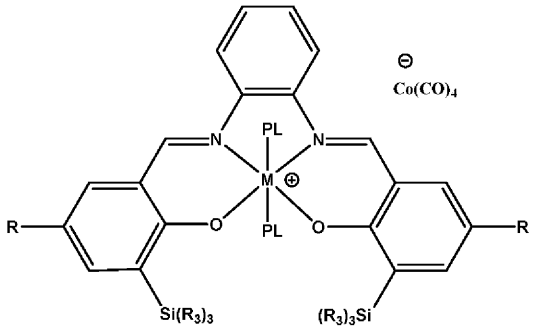
【化４】



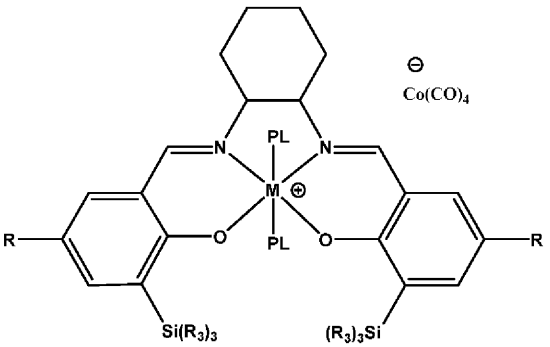
;



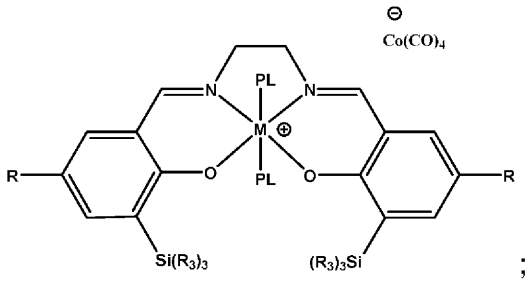
;



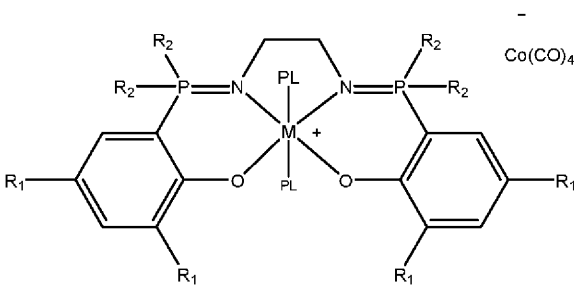
;



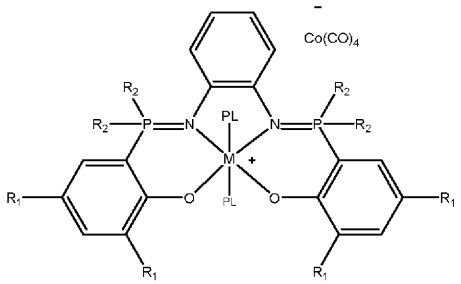
;



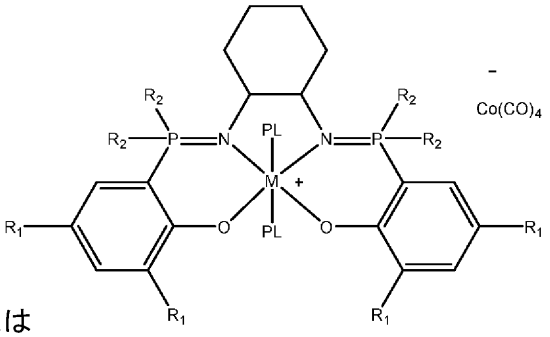
;



;



;又は

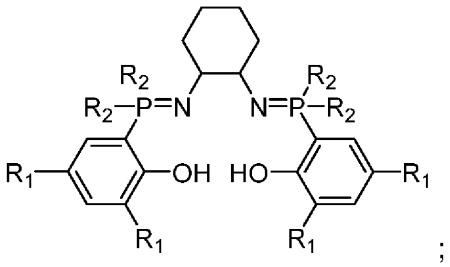


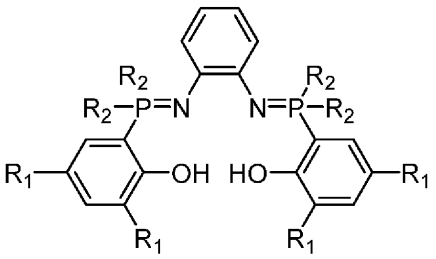
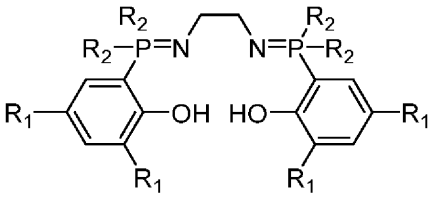
:

のうちの１種が形成されるような条件下で接触させるステップ
を含み、
式中、
Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、
Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アリール又はアルキル基であり、
Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール又はアルコキシド基であり、
Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
Ｒ４は、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンであり、
ＰＬは、極性リガンドの残基であり、
Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属である、
方法。

【請求項４】

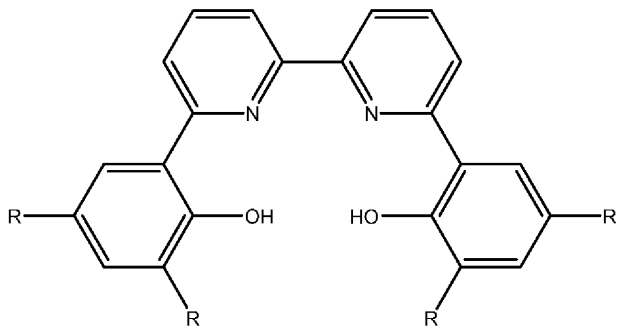
Ｒが、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
Ｒ１が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ２が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ３が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ４が、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンであり、
ＰＬが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、又はそれらの組合せの残基であり、
Ｍが、各出現ごとに別々にアルミニウム又はクロムである、
請求項３に記載の方法。
【請求項５】
次式
【化５】

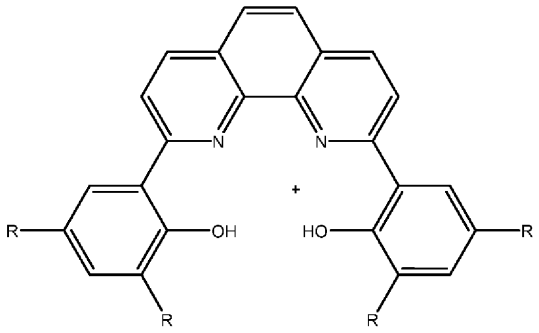

;


;


のうちの１つによる化合物のうちの１種を、
２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されるような条件下で接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、
前記ハロゲン化フェノールとハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンを、アルキルリチウムの存在下で、フェノール上のハロゲンをジ（アルキル又はアリール）ホスフェートで置き換える条件下で接触させて、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成するステップ、及び
前記ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとジアミン、オルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンを臭素及びトリアルキルアミンの存在下で接触させて、前記式の化合物を形成するステップ
によって調製することを含む、請求項３又は４に記載の方法。
【請求項６】
次式

【化６】



;


;

のうちの１つによる化合物のうちの１種を、

２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されるような条件下で接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、

形成されたハロゲン化フェノールとトリアルキルボレートをアルキルリチウム化合物の存在下で接触させて、ハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換えるステップ、及び

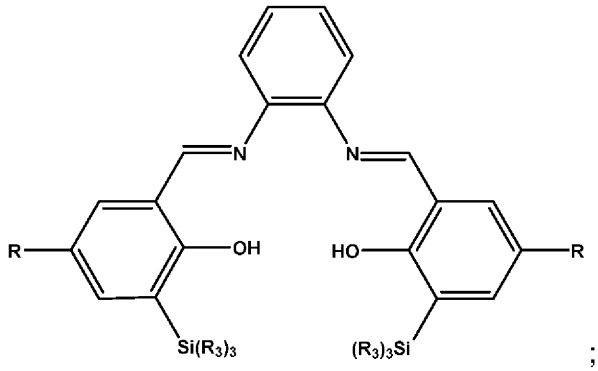
ボロンジヒドロキシド基を含むフェノールと窒素原子に隣接した炭素上にハロゲン基を有するビピリジン又はフェナントロリンをパラジウム触媒及びアルカリ金属炭酸塩の存在下で前記式の化合物のうちの１種を形成する条件下で接触させるステップ

によって調製することを含む、請求項３又は４に記載の方法。

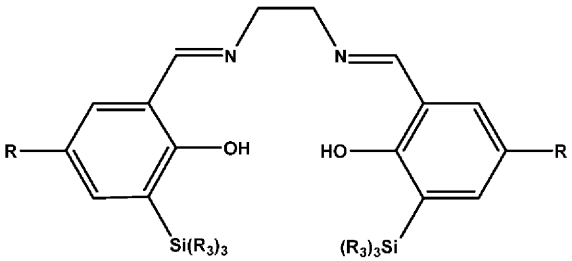
【請求項７】

次式

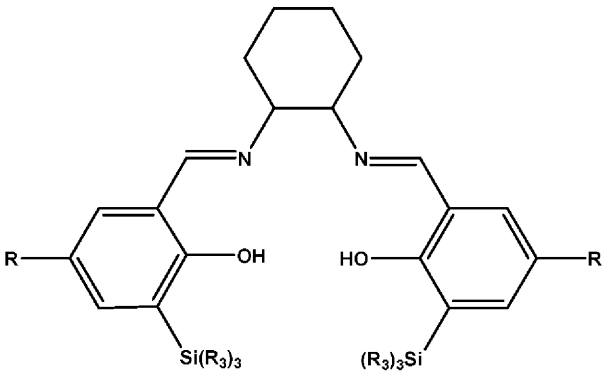
【化７】



;



;又は



;

のうちの１つによる化合物のうちの１種を、

４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤及びハロゲン化シリルを、ハロゲン原子が芳香族環の２位及び６位の炭素原子に付加され、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップ、

形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物及びジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップ、及び

シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよい前記フェノールとｏ－フェニレンジアミン、エチレンジアミン又はシクロヘキサンジアミンの１種を、任意選択的にルイス酸若しくはブレンステッド酸触媒及びアルカリ金属若しくはアンモニウム塩の存在下で接触させて、前記式のうちの１つに対応する化合物のうちの１種を形成するステップ

によって調製することを含む、請求項３又は４に記載の方法。

【請求項８】

ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとジアミン、オルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンを臭素及びトリアルキルアミンの存在下で接触させて、前記式の化合物を形成する前記ステップが、

ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールと臭素を接触させて、活性化ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成するステップ、及び
前記活性化ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとオルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンをトリアルキルアミンの存在下で接触させて、前記式の化合物を形成するステップ
を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項９】
前記ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンが、クロロ－ジ（アリール）ホスフィン、クロロ－ジ（アルキル）ホスフィン、クロロ－ジ（アルコキシド）ホスフィン、又はいずれかの組合せの１種以上である、請求項５又は８に記載の方法。
【請求項１０】
前記トリアルキルアミンが、臭素酸を消費して、アンモニウム塩を形成するように構成されている、請求項５、８及び９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記トリアルキルアミンが、１つ以上のトリブチルアミンを含む、請求項５及び８～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
形成されたハロゲン化フェノールとトリアルキルボレートをアルキルリチウム化合物の存在下で接触させて、ハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換える前記ステップが、
ボロンジヒドロキシド基を含むフェノールと塩酸を接触させて、反応をクエンチするステップ
を含む、請求項６に記載の方法。
【請求項１３】
前記トリアルキルボレートが、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリイソプロピル、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、請求項６又は１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記アルカリ金属炭酸塩が、炭酸ナトリウムを含む請求項６、１２及び１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤及びハロゲン化シリルを、ハロゲン原子が芳香族環の２位及び６位の炭素原子に付加され、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させる前記ステップが、
任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、及び
前記ハロゲン化フェノールとハロゲン化シリルを、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップ
を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１６】
ハロゲン化フェノールとハロゲン化シリルを、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させる前記ステップが、
ハロゲン化フェノール及びハロゲン化シリルと第三級アミンを接触させて、いずれの酸副生成物も消費し、その結果シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールが形成されるステップ

を含む、請求項７又は１５に記載の方法。
【請求項１７】
形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物を接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位を有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップが、
形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物を接触させて、シリルを２位又は６位に有するフェノールを形成するステップ、及び
前記シリルを２位又は６位に有するフェノールとジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位を有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップ
を含む、請求項７、１５及び１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記ハロゲン化シリルが、アリール基、アルキル基、又は両方の１つ以上で三置換されている、請求項７及び１５～１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
前記ハロゲン化シリルが、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上を含む、請求項７及び１５～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
形成された化合物と金属カルボニルを、前記化合物のうちの１種が形成されるような条件下で接触させる前記ステップが、
形成された化合物、金属カルボニル、又は両方と極性リガンドを接触させ、その結果前記化合物のうちの１種が形成されるステップ
を含む、請求項３～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
前記アルキルリチウム化合物が、ｎ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、請求項３～２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
前記ハロゲン化剤が、臭素、Ｎ－ブロモスクシンイミド、ジブロモイソシアヌル酸、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、請求項３～２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
前記金属カルボニルが、$NaCo(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$、$HCo(CO)_4$、又はそれらのいずれかの組合せを含む、請求項３～２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
前記極性リガンドが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、請求項３～２３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２５】
メタル化剤が、$(Et)_2AlCl$、$(Et)_3Al$、$CrCl_2$、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上である、請求項３～２４のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、エポキシドからラクトンの生成において使用される新規触媒及びそれを製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
カルボニル化は、一酸化炭素とエポキシドを反応させて、ラクトンを製造するために使用することができるプロセスである。場合によっては、ラクトンを反応させて、ポリマーを製造するために追加のステップが講じられる。これらのラクトン又はそれらのポリマー

は、プラスチック及び消毒剤として使用されることが多い。これらのラクトンを製造するとき、カルボニル化触媒を使用して、ラクトンを競争価格で生成する反応の効率を最適化する。カルボニル化触媒は高価であり、したがって新しいカルボニル化触媒及びそのカルボニル化触媒を単純な成分から合成する新しい技法が必要とされる。さらに、現在のカルボニル化触媒の中には、後で濾取する必要がある望ましくない副生物を生み出すおそれがあるものもある。いくつかのカルボニル化触媒は、米国特許ＵＳ６，８５２，８６５、ＵＳ８，４８１，７５６及びＵＳ８，６３３，１２３で見ることができる。これらカルボニル化触媒のいくつかは、ゆるやかな反応時間をもたらすことがあり、不安定になるおそれがあり、触媒カルボニル化の経過中に失活することがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】米国特許第６，８５２，８６５号明細書

【特許文献２】米国特許第８，４８１，７５６号明細書

【特許文献３】米国特許第８，６３３，１２３号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

上記に鑑み、カルボニル化反応において使用することができ、リサイクルすることができ、より長い触媒寿命を有し、ラクトン生成物の形成速度を速め及び／又は望ましくない副生物を回避することができる触媒が必要とされる。

【課題を解決するための手段】

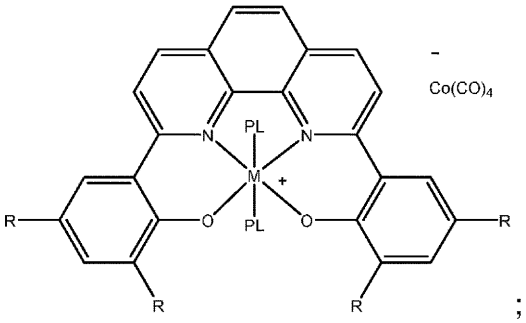
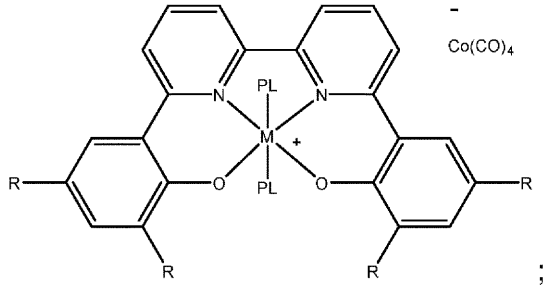
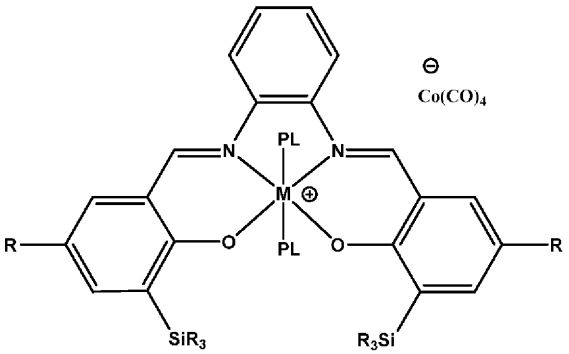
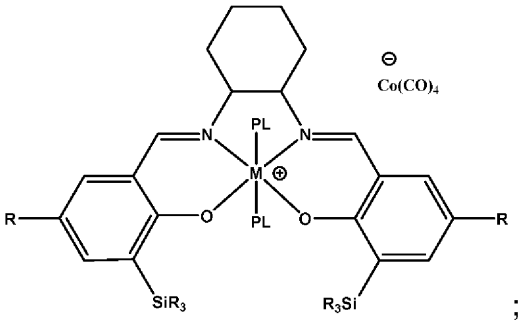
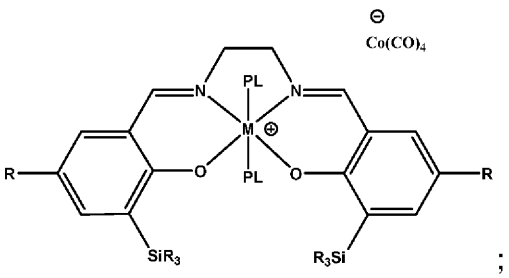
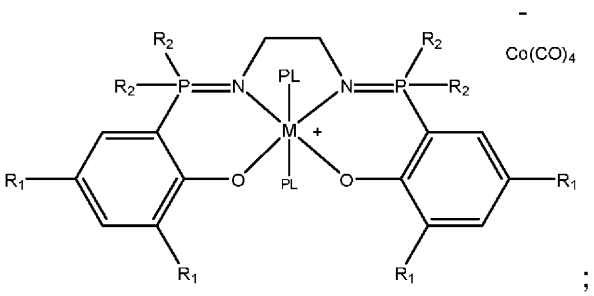
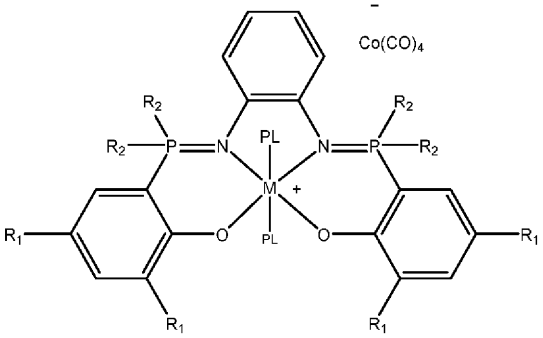
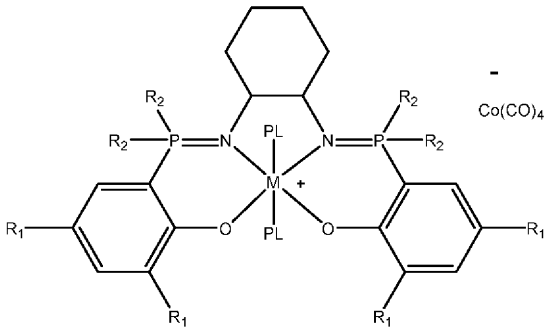
【０００５】

（発明の要旨）

次式のうちの１つによる、エポキシド、無水コハク酸又はラクトンのうちの１種以上に対して触媒活性を有する化合物が開示される。

【０００６】

【化１】


;

;

;

;

;

;

;又は


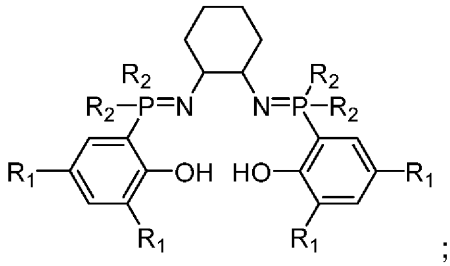
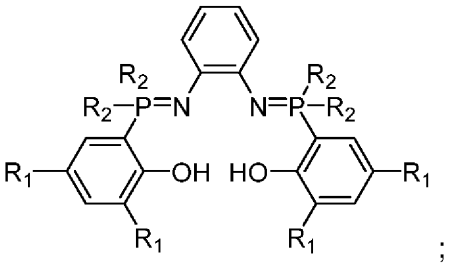
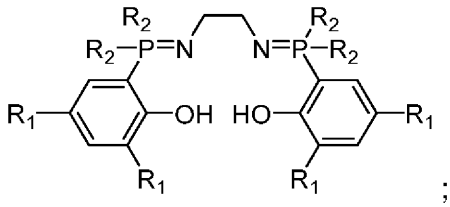
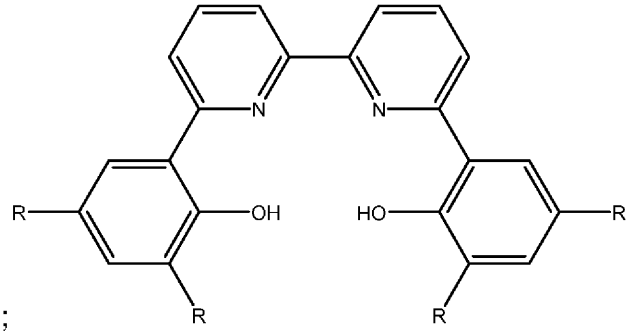
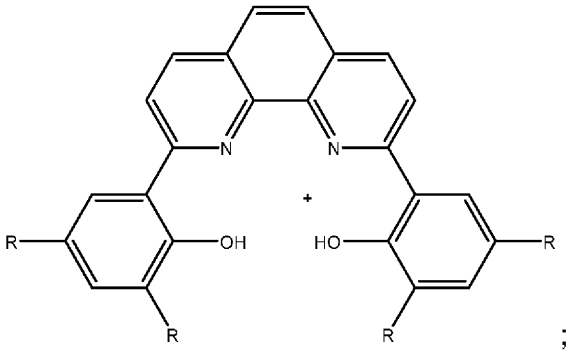
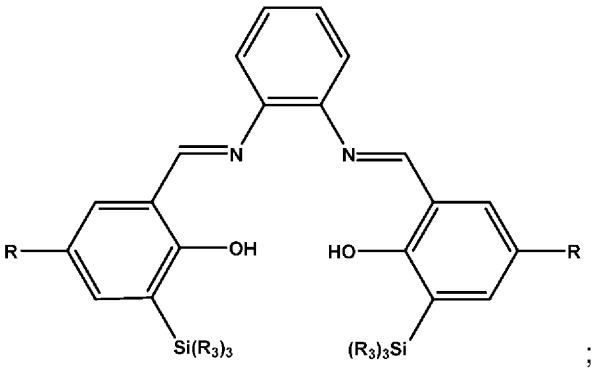
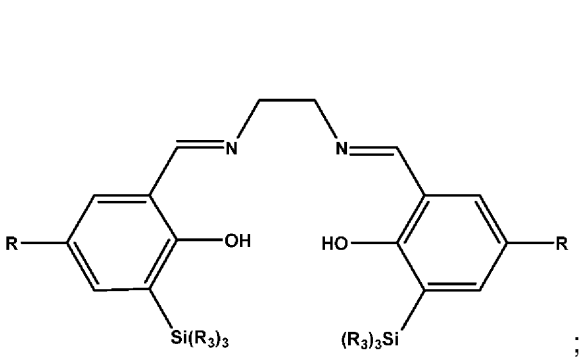
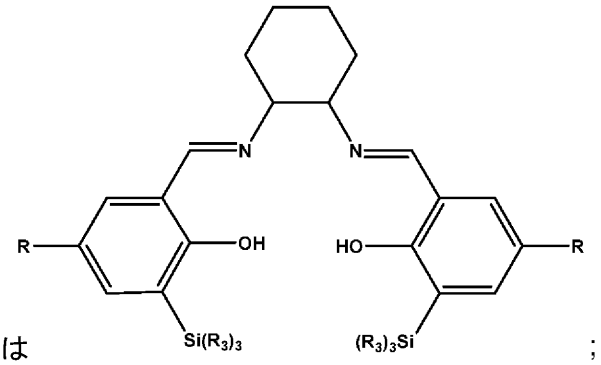
これらの化合物では、Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール又はアルコキシド基であり、Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、Ｒ４は、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンとすることができ、ＰＬは、極性リガンドの残基であり、Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属である。

【０００７】

上記の化合物を、次式

【０００８】

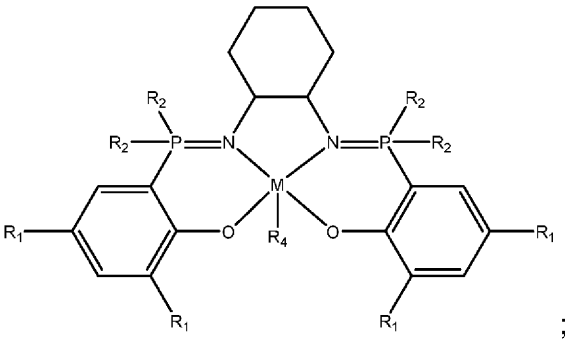
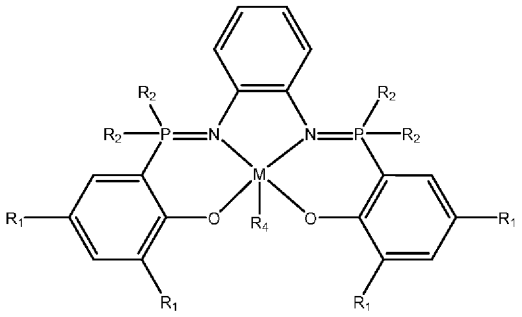
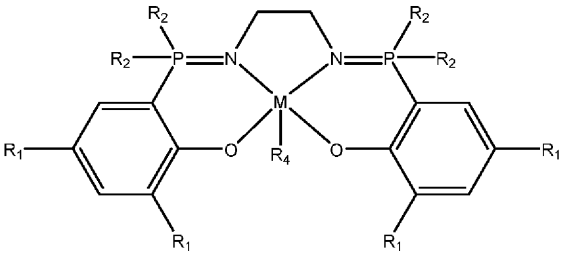
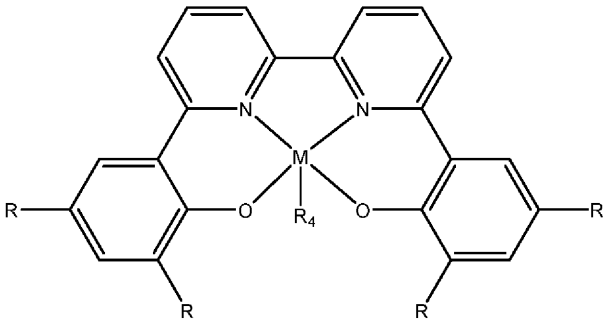
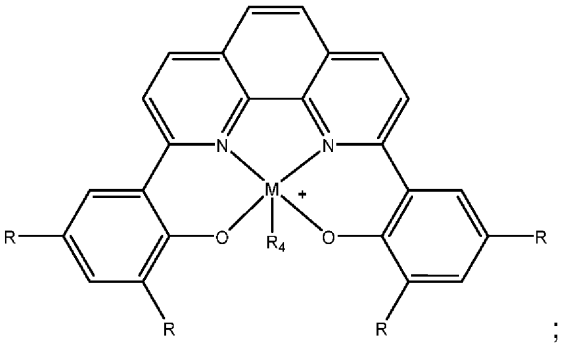
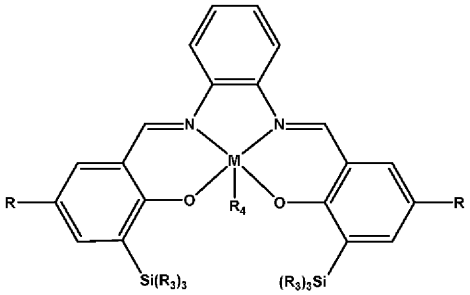
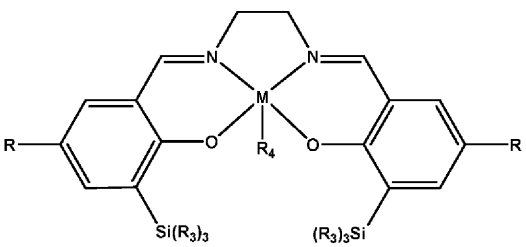
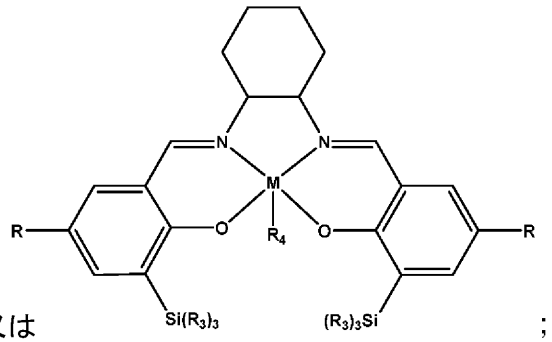
【化２】


;

;

;

;

;

;

;

;又は

のうちの１つによる化合物とメタル化剤を接触させて、次式

【０００９】

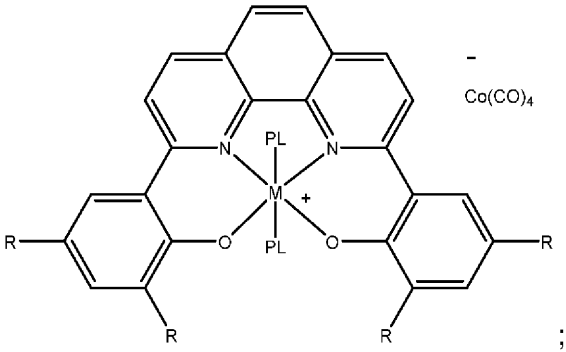
【化３】


;

;

;

;

;

;

;又は

;

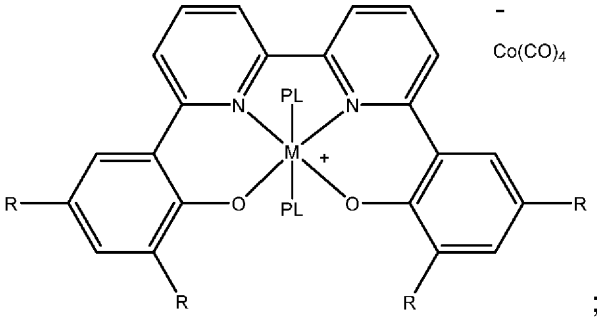
による化合物のうちの１種を形成し、形成された化合物と金属カルボニルを、以下

【００１０】

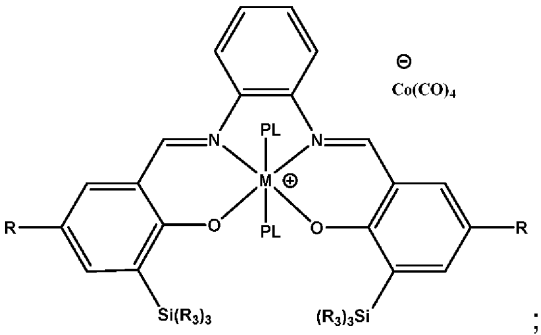
【化４】



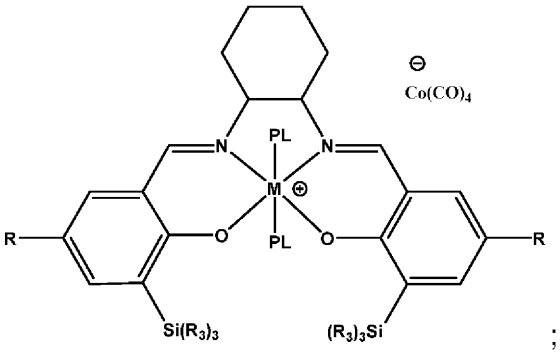
;



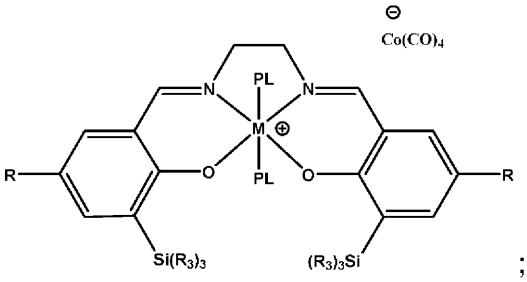
;



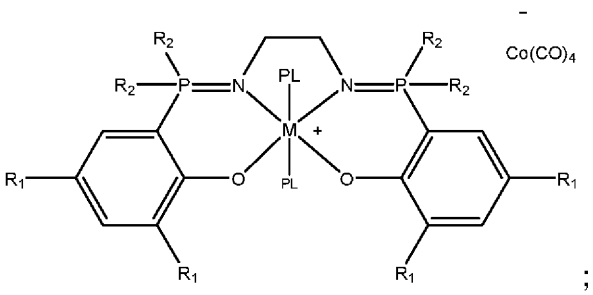
;



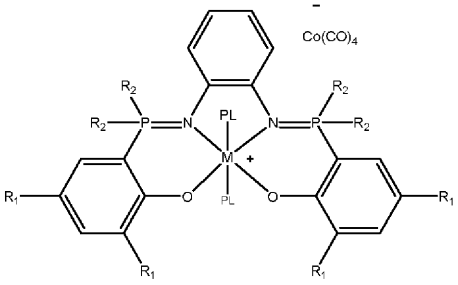
;



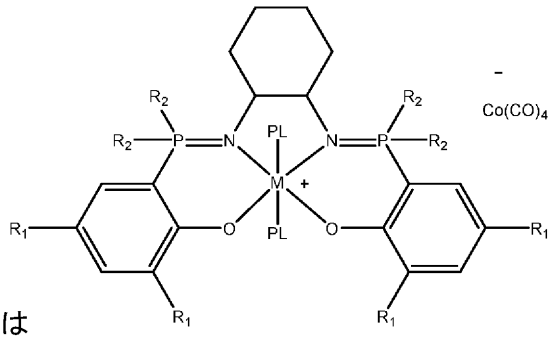
;



;



;又は



:

（式中、Ｒ、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、ＰＬ及びＭは以上に記載される。）

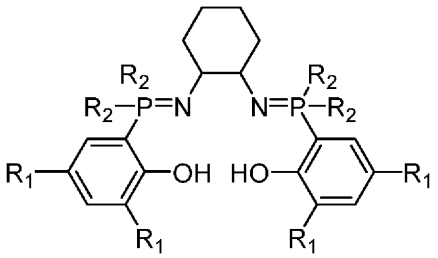
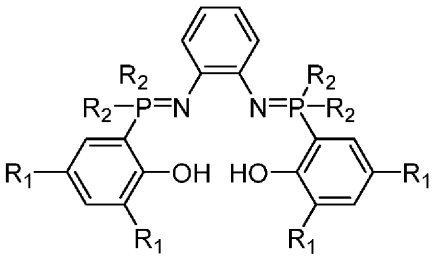
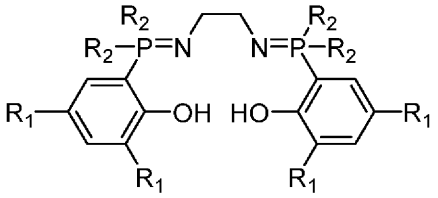
の化合物のうちの１種が形成されるような条件下で接触させることによって調製する方法が本明細書に開示される。方法は、形成された化合物、金属カルボニル又は両方と極性リガンドを、化合物のうちのその１種が形成されるように接触させるステップをさらに含むことができる。

【００１１】

次式

【００１２】

【化５】


;

;又は


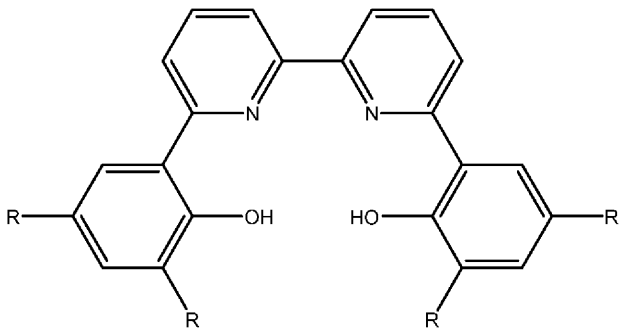
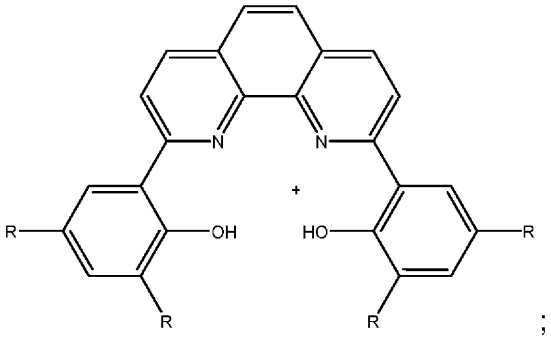
のうちの１つによる化合物のうちの１種を、２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されて、ハロゲン化フェノールを形成するような条件下で接触させることによって調製する方法が本明細書に開示される。方法は、ハロゲン化フェノールとハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンを、アルキルリチウムの存在下でフェノール上のハロゲンをジ（アルキル又はアリール）ホスフェートで置き換えて、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成する条件下で接触させるステップをさらに含む。方法は、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとジアミン、オルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンを臭素源及びトリアルキルアミンの存在下で接触させて、式の化合物を形成するステップをさらに含む。方法は、最初にジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールと臭素源を接触させて、活性化したジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成し、次に活性化ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとエチレンジアミン、オルトフェニレンアミン又はシクロヘキシルジアミンをトリアルキルアミンの存在下で接触させて、式の化合物を形成するステップをさらに含むことができる。

【００１３】

次式

【００１４】

【化６】


;

;

のうちの１つによる化合物のうちの１種を、２位及び／又は４位が水素、アルキル、又はアリール基で置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されて、ハロゲン化フェノールを形成するような条件下で接触させることによって調製する方法が本明細書に開示される。方法は、形成されたハロゲン化フェノールとトリアルキルボレートをアルキルリチウム化合物の存在下で接触させて、ハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換えるステップをさらに含む。方法は、ボロンジヒドロ

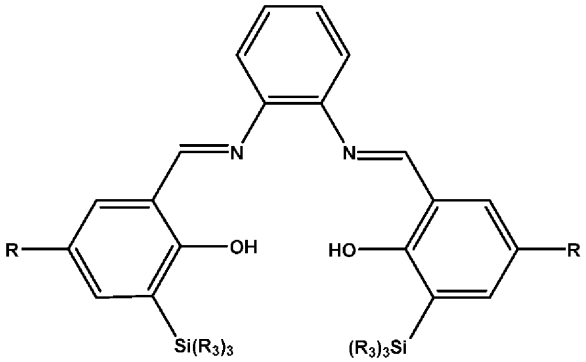
キシド基を含むフェノールと窒素原子に隣接した炭素上にハロゲン基を有するビピリジン又はフェナントロリンをパラジウム触媒及びアルカリ金属炭酸塩の存在下で式の化合物のうちの１種を形成する条件下で接触させるステップをさらに含む。トリアルキルアミンは、臭素酸を消費して、アンモニウム塩を形成し得る。方法は、ボロンジヒドロキシド基を含むフェノールと塩酸を接触させて、反応をクエンチするステップをさらに含むことができる。

【００１５】

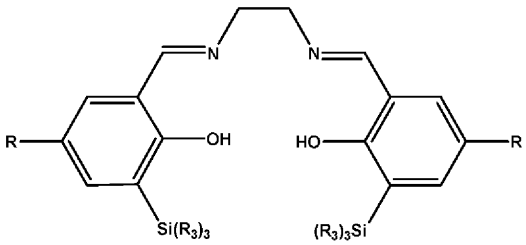
次式

【００１６】

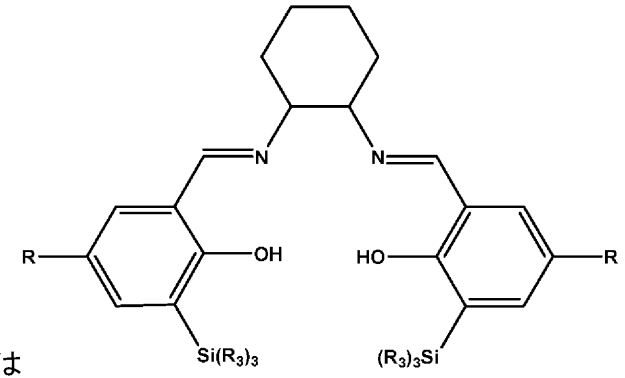
【化７】



;



;又は



;

の１つによる化合物のうちの１種を、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤及びハロゲン化シリルを、ハロゲン原子が芳香族環の２位及び６位の炭素原子に付加され、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させることによって調製する方法が本明細書に開示される。方法は、形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物及びジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップをさらに含む。方法は、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールとｏ－フェニレンジアミン、エチレンジアミン又はシクロヘキサンジアミンのうちの１種を、任意選択的にルイス酸又はブレンステッド酸触媒及びアルカリ金属又はアンモニウム塩の存在下で接触させて、式のうちの１つに対応する化合物のうちの１種を形成するステップをさらに含む。方法は、最初に任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を接触させて、ハロゲン化フェノールを形成し、次にハロゲン化フェノールとハロゲン化シリルを、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップをさらに含むことができる。方法は、ハロゲン化フェノール及びハロゲン化シリルと第三級アミンを接触させて、いずれの酸副生成物も消費し、その結果シリ

ル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールが形成されるステップをさらに含むことができる。方法は、最初に形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物を接触させて、シリルを２位又は６位に有するフェノールを形成し、次にシリルを２位又は６位に有するフェノールとジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位を有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップをさらに含むことができる。

【００１７】

本開示は、エチレンオキシド、β－プロピオラクトン及び／又は無水コハク酸の１つ以上に対して触媒活性を有する、ホスファサレン、ホスファサルフ、ホスファサルシリガンド、６，６’－ジ（３，５－二置換－２－ヒドロキシベンゼン）－２，２’－ビピリジン（「^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$」［式中、Ｒは、各出現ごとに水素、アルキル又はアリールである。］）若しくは６，６’－ジ（３，５－二置換－２－ヒドロキシベンゼン）－２，２’－フェナントロリン（「^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$」［式中、Ｒは、各出現ごとに水素、アルキル又はアリールである。］）リガンド及び／又はシリル置換サレン、サルフ若しくはサルシリガンドを含むカルボニル化触媒を提供する。本開示は、立体及び電子の品質を改善し、反応収率を改善し、反応時間を低減し、副生物を低減し、触媒寿命を延ばし、触媒安定性を高め、カルボニル化反応後により容易に回収可能である、ホスファサレン、ホスファサルフ、ホスファサルシリガンド、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$若しくは^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンド及び／又はシリル置換サレン、サルフ若しくはサルシリガンドを含むカルボニル化触媒を提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームを示す図である。

【図２】ホスファサレン、ホスファサルフ、ホスファサルシリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームを示す図である。

【図３】^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームを示す図である。

【図４】^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$リガンドを含むルイス酸を有する単離されたカルボニル化触媒の１Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示す図である。

【図５】ピリジン又はフェナントロリンリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒からのβ－プロピオラクトン（ｂＰＬ）形成のインサイチューモニタリングを示すＲｅａｃｔＩＲスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本開示はいくつかの実施形態に関連して記載されているが、開示された実施形態に限定されるべきでなく、それどころか添付の特許請求の範囲内に含まれるさまざまな修正及び等価な構成を含むように意図され、その範囲は、法の下で許されるような修正及び等価な構造すべてを包含するように最も広い解釈を与えられるべきであることを理解すべきである。

【００２０】

本明細書で使用するとき１つ以上とは、記載された成分の少なくとも１つ又は１つより多くが開示されているように使用され得ることを意味する。本明細書に開示されたポリマー又は構造を調製するのに使用された材料又は反応物に対して残渣とは、本明細書に開示された方法の結果として包含後にポリマー又は構造に残存する材料のその一部分を意味する。本明細書で使用するとき実質的にすべてとは、参照されたパラメータ、組成物、構造若しくは化合物の９０％より多くが、定義された基準を満たし、参照されたパラメータ、組成物若しくは化合物の９５％より多く、９９％より多くが、定義された基準を満たし、

又は参照されたパラメータ、組成物若しくは化合物の９９．５％より多くが、定義された基準を満たすことを意味する。本明細書で使用するとき一部分とは、組成物、流れ又は両方の中の成分の全量未満を意味する。本明細書で使用するとき沈殿物とは、液体及び固体化合物のスラリー又はブレンド中の固体化合物を意味する。本明細書で使用するとき相とは、固体沈殿物又は相をいくつかに分ける目に見える境界がない系の液体若しくは気体の異なった均質な状態を意味する。重量部とは、組成物全体の全重量に対してある成分の部数を意味する。本明細書で使用するとき触媒成分とは、金属中心化合物、金属カルボニル、ルイス酸、ルイス酸誘導体、金属カルボニル誘導体又はそれらのいずれかの組合せを意味する。本明細書で使用するとき触媒は、少なくともカチオン化合物及びアニオン化合物を含む。本明細書で使用するとき有機化合物は、金属原子を含まない化合物であればいずれも含む。本明細書で使用するとき無機化合物は、少なくとも１個の金属原子を含む化合物を含む。本明細書で使用するとき組成物は、単一の容器内に含めることができる流れ、反応物流、生成物流、スラリー、沈殿物、液体、固体、気体又はそれらのいずれかの組合せ中のすべての成分を含む。

【００２１】

エポキシドとの反応が改善され、ラクトンとの反応が回避され、金属中心へのポリマー結合が弱められるように立体特性を改善するカルボニル化触媒として有用である化合物及び方法が本明細書に開示され、それによってより速い閉環が促進され、加水分解の影響を受けやすくないことによってカルボニル化触媒の安定性が改善される。これにより、低減された副生物、ラクトンを製造するために使用した後のカルボニル化触媒の改善された回収率、並びにラクトン生成物のリリース時間が最小限に抑えられ、それによって副反応が低減されるように改善された立体及び電子特性という利点がもたらされる。

【００２２】

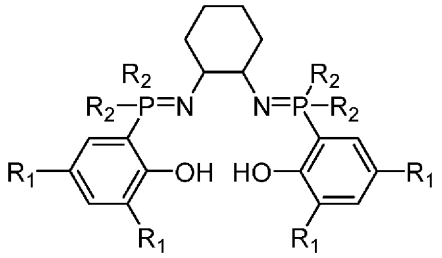
カルボニル化触媒は、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンド、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$若しくは^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンド、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸を含むことができ、エポキシドと一酸化炭素が反応して、本明細書に記載された１種以上のラクトンを形成するカルボニル化反応を触媒するように機能し得る。本明細書に記載されたカルボニル化触媒は、アジリジンと一酸化炭素を反応させて、ラクタムを形成するためにも使用され得る。

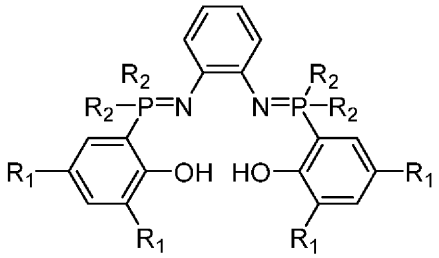
【００２３】

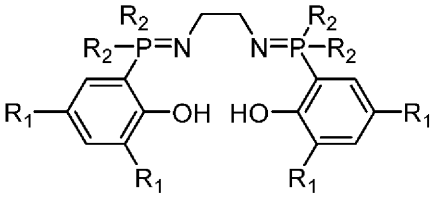
ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドは、以下の化合物１、２及び／又は３の構造を有することができる：

【００２４】

【化８】

化合物 1:  ;

化合物 2:  ;又は

化合物 3:  ;

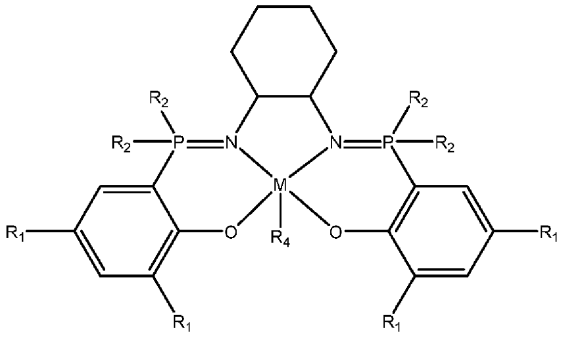
（構造中、Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基とすることができ、
Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール、又はアルコキシド基とすることができる）。

【００２５】

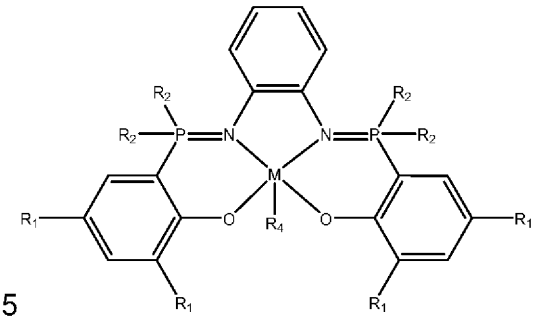
以下に記載するメタル化ステップ後に、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを含むルイス酸前駆体が形成され、ルイス酸前駆体は、以下の化合物４、５及び／又は６の構造を有することができる：

【００２６】

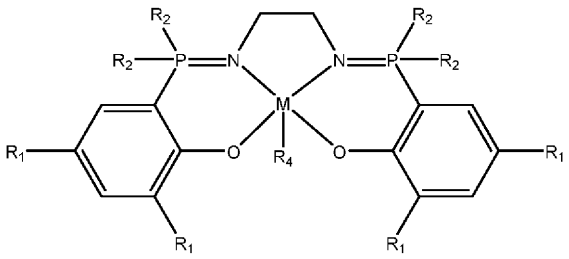
【化９】



化合物４ ；



化合物５ ； 又は



化合物６ ；

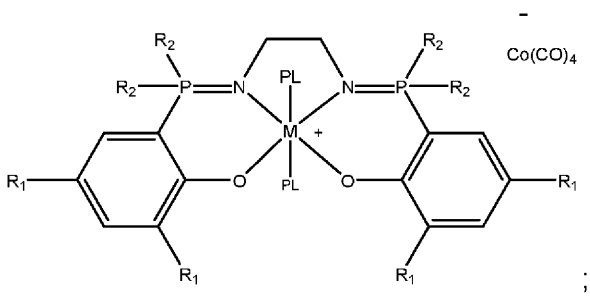
（構造中、R_1及びR_2については、化合物１、２及び３に記載されており、
R_4は、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンとすることができ、
Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属とすることができる）。

【００２７】

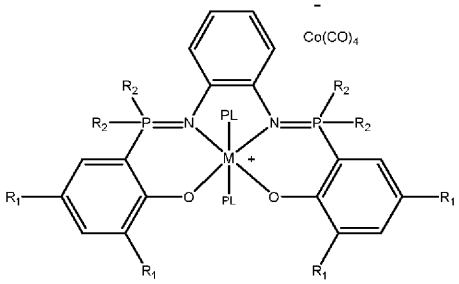
カルボニル化触媒を形成するために、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを含むルイス酸前駆体は、以下に記載するように金属カルボニル添加剤と反応される。ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシを含むルイス酸前駆体を有する最終のカルボニル化触媒は、以下の化合物７、８及び／又は９の構造を有することができる：

【００２８】

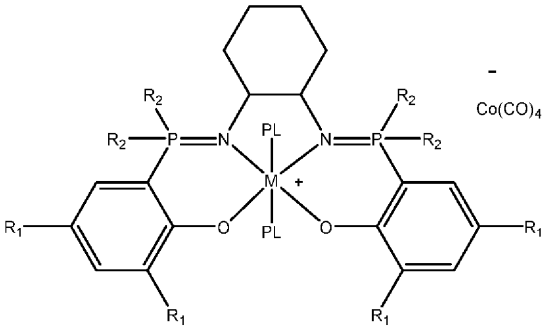
【化１０】



化合物７ ;



化合物８ ; 又は



化合物９ ;

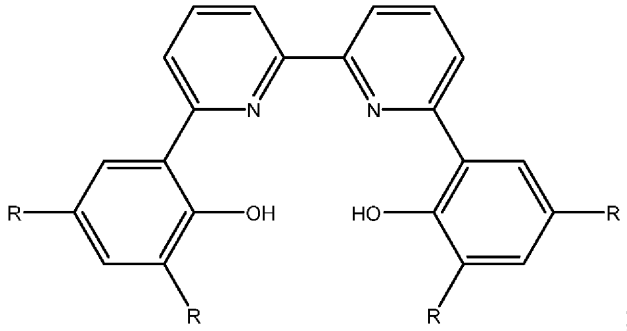
（構造中、R_1、R_2及びＭについては、化合物１～６に関して記載されており、ＰＬは、ジエチルエーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフランなど極性リガンドの残基とすることができる）。

【００２９】

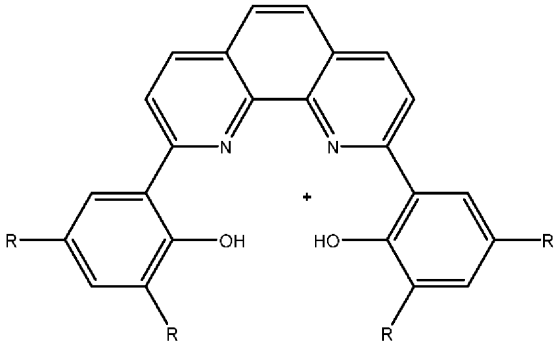
^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_2$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_2$リガンドは、以下の化合物１０及び／又は１１の構造を有することができる：

【００３０】

【化１１】



化合物10 ；又は



化合物11 ；

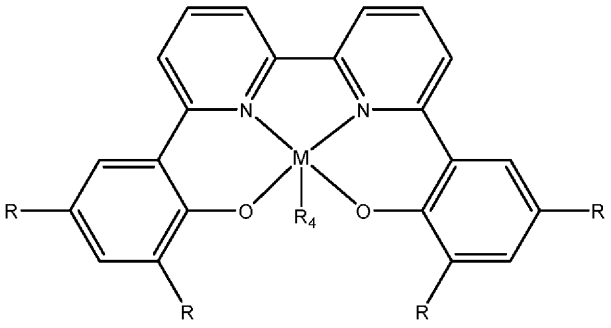
（構造中、Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基である）。

【００３１】

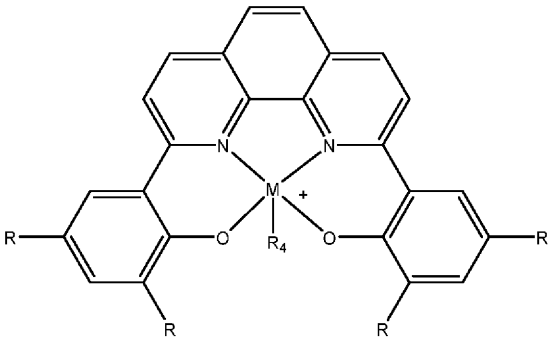
以下に記載するメタル化ステップ後に、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_2$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_2$リガンドを含むルイス酸前駆体が形成され、ルイス酸前駆体は以下の化合物１２及び／又は１３の構造を有することができる：

【００３２】

【化１２】



化合物12 ；又は



化合物13 ；

（構造中、Ｒ、Ｍ及びＲ$_4$については、化合物１～１１に関して記載される）。

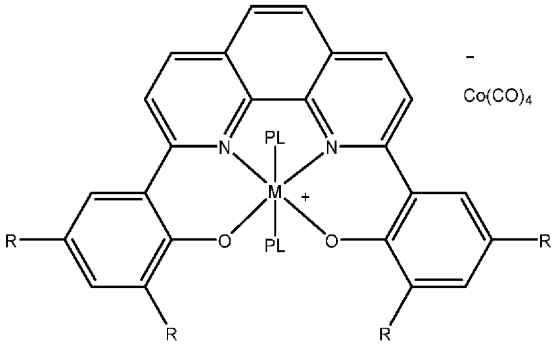
【００３３】

カルボニル化触媒を形成するために、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_2$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_2$リガンドを含むルイス酸前駆体は、以下に記載するように金属カルボニル添加剤と反応

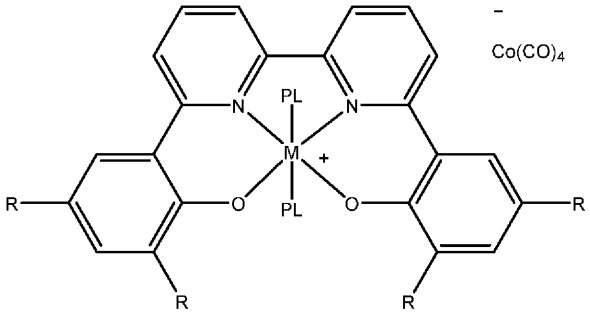
する。^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンドを含むルイス酸前駆体を有する最終のカルボニル化触媒は、以下の化合物１４及び／又は１５の構造を有することができる：

【００３４】

【化１３】



化合物14 ；又は



化合物15 ；

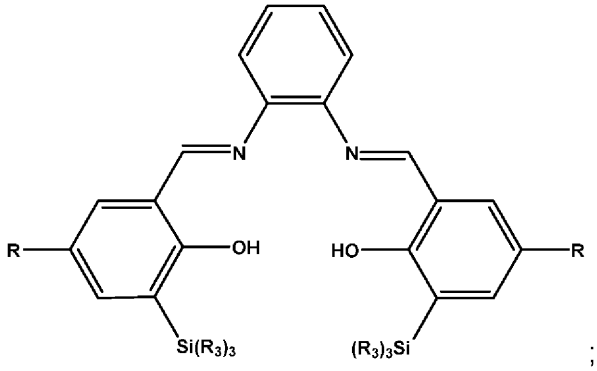
（構造中、Ｒ、Ｍ及びＰＬについては、化合物１～１３に関して記載される）。

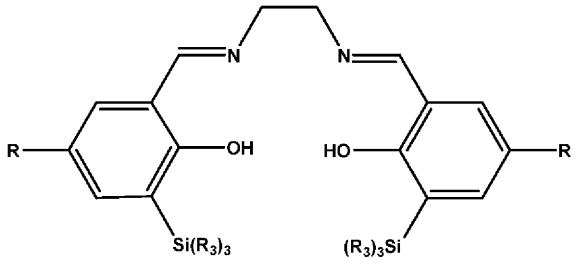
【００３５】

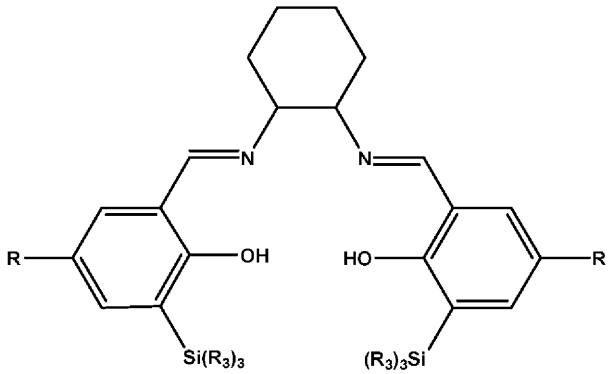
シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドは、以下の化合物１６、１７及び／又は１８の構造を有することができる：

【００３６】

【化１４】

化合物16  ;

化合物17  ; 又は

化合物18  ;

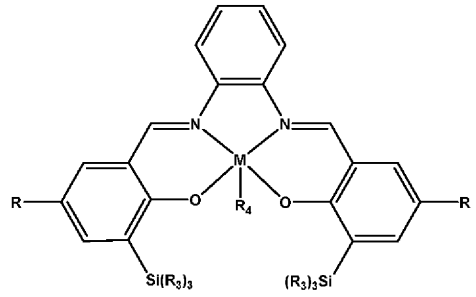
（構造中、Ｒは、化合物１～１５に記載されており、
Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基とすることができる）。

【００３７】

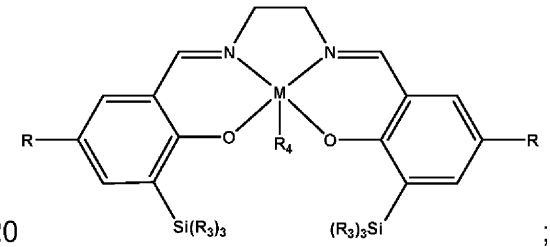
以下に記載するメタル化ステップ後に、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸前駆体が形成され、ルイス酸前駆体は、以下の化合物１９、２０及び／又は２１の構造を有することができる：

【００３８】

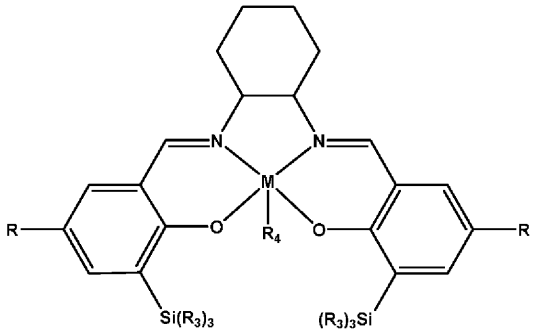
【化１５】



化合物19 ;



化合物20 ;又は



化合物21 ;

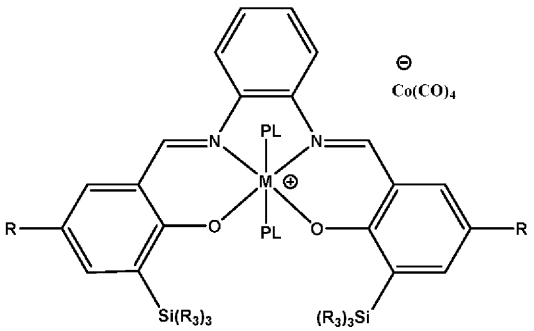
（構造中、Ｒ、Ｒ３、Ｒ４及びＭについては、化合物１～１８に関して記載される）。

【００３９】

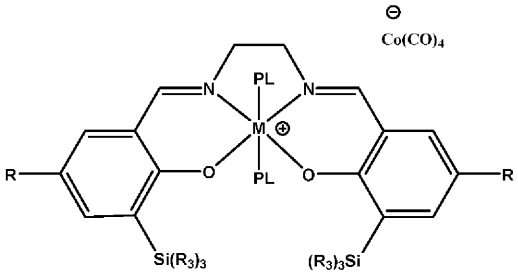
カルボニル化触媒を形成するために、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸前駆体は、以下に記載するように金属カルボニル添加剤と反応する。シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸前駆体を有する最終のカルボニル化触媒は、以下の化合物２２、２３及び／又は２４の構造を有することができる：

【００４０】

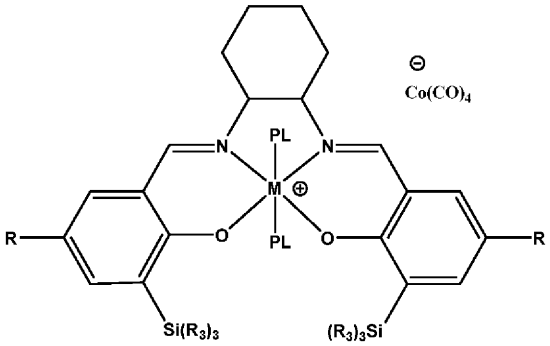
【化１６】

化合物 22 

;

化合物 23 

;又は

化合物 24 

;

（構造中、Ｒ、Ｒ３、Ｍ及びＰＬについては、化合物１～２１に関して記載される）。

【００４１】

カルボニル化反応は、１種以上のエポキシド、ラクトン又は両方と一酸化炭素を触媒の存在下で接触させるステップを含むことができる。このステップは、１つ以上の入口、２つ以上の入口、３つ以上の入口又は複数の入口を有する反応器中で行うことができる。１種以上のエポキシド、ラクトン、一酸化炭素及び触媒は、単一の入口、複数の入口に添加され得、又はそれぞれが別々の入口に別々の若しくは組み合わせたフィード流として添加され得る。カルボニル化反応は、１つ以上の生成物流又は組成物を生成することができる。

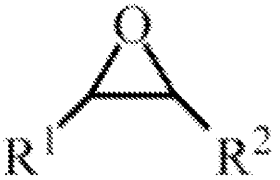
【００４２】

カルボニル化反応において使用されるエポキシドは、少なくとも２個の炭素原子及び１個の酸素原子を含むいずれかの環式アルコキシドであってよい。例えば、エポキシドは、式（Ｉ）によって示される構造を有することができる：

式（Ｉ）：

【００４３】

【化１７】



（式中、式（Ｉ）の文脈の中でＲ^{1}及びＲ^{2}は、水素；Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{15}$アルキル基；ハロゲン化アルキル鎖；フェニル基；任意選択的に置換されている脂肪族又は芳香族アルキル基；任意選択的に置換されているフェニル；任意選択的に置換されているヘテロ脂肪族アルキル基；任意選択的に置換されている３～６員炭素環；及び任意選択的に置換されている３～６員ヘテロ環基からなる群からそれぞれ独立的に選択され、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は任意選択的に、介在原子と一緒になって、１個以上のヘテロ原子を任意選択的に含む３～１０員の置換又は非置換環を形成することができ又はそれらのいずれかの組合せとすることができる）。

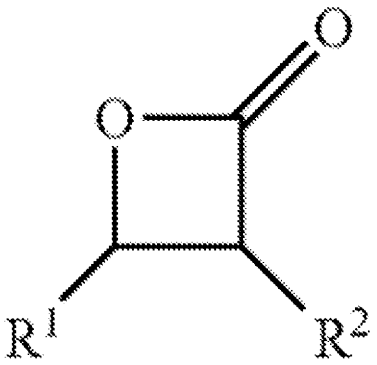
【００４４】

カルボニル化反応により形成されたラクトンは、少なくとも１個の炭素原子及び２個の酸素原子を有するいずれかの環式カルボン酸エステルであってよい。例えば、ラクトンは、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン又はそれらの組合せであってよい。本出願においてプロピオラクトン又はラクトンが使用又は記載されているいずれにおいても、別のラクトンをプロセス、ステップ又は方法において適用可能又は使用可能であり得る。プロピオラクトンがカルボニル化反応において使用又は生成される場合、プロピオラクトンは、式（ＩＩ）に対応する構造を有することができる：

式（ＩＩ）：

【００４５】

【化１８】



（式中、式（ＩＩ）の文脈の中でＲ^{1}及びＲ^{2}は、水素；Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{15}$アルキル基；ハロゲン化アルキル鎖；フェニル基；任意選択的に置換されている脂肪族又は芳香族アルキル基；任意選択的に置換されているフェニル；任意選択的に置換されているヘテロ脂肪族アルキル基；任意選択的に置換されている３～６員炭素環；及び任意選択的に置換されている３～６員ヘテロ環基からなる群からそれぞれ独立的に選択され、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は任意選択的に、介在原子と一緒になって、１個以上のヘテロ原子を任意選択的に含む３～１０員の置換又は非置換環を形成することができ又はそれらのいずれかの組合せとすることができ）。

【００４６】

生成物流又は組成物は、プロピオラクトン、ポリプロピオラクトン、無水コハク酸、ポリエチレングリコール、ポリ－３－ヒドロキシプロピオネート、３－ヒドロキシプロピオン酸、３－ヒドロキシプロピオンアルデヒド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリエーテル、未反応のエポキシド、それらのいずれかの誘導体、エポキシドと一酸化炭素の反応に由来する他のいずれかのモノマー若しくはポリマー又はそれらのいずれかの組合せを含めて１種以上の有機化合物を含むことができる。生成物流又は組成物は、金属カルボニル、金属カルボニル誘導体、金属中心化合物、ルイス酸、ルイス酸誘導体又はそれらのいずれかの組合せなどの触媒成分を含む１種以上の無機化合物を含むことができる。金属カルボニル誘導体は、カルボニル化触媒における使用のためのアニオン性金属カルボニル成分を形成するように処理することができる、１つ以上の金属及び１個以上のカルボニル基を含

む化合物である。ルイス酸誘導体は、カルボニル化触媒における使用のためのカチオン性ルイス酸に処理することができる、１種以上の望ましくない化合物に金属中心で結合している１種以上の金属中心ルイス酸を含む化合物である。生成物流又は組成物は、プロピオラクトンを形成するプロセスにおいて消費も使い切りもされていなかった触媒を含むことがある。生成物流又は組成物は、１種以上の未反応のエポキシド又は一酸化炭素を含むことがある。

【００４７】

本明細書に記載されたカルボニル化触媒を製造するために、フェノールは、ハロゲン化ステップにおいてハロゲン化されて、カルボニル化触媒のルイス酸の基盤を形成し得る。フェノールと極性溶媒及びハロゲン化剤は、ハロゲン原子が４位及び／又は６位の炭素原子に付加されて、ハロゲン化フェノールを形成するような条件下で接触され得る。フェノール及びハロゲン化剤は、約１：１以上、約２：３以上又は約１：２以上のモル比で添加され得る。フェノールは、２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されていてよい。ハロゲン化ステップは、ハロゲン化剤及びフェノールの置換基に応じて非プロトン性又はプロトン性である極性溶媒中で行われ得る。ハロゲン化ステップは、室温及び周囲空気中で行われ得る。フェノールとハロゲン化剤を混合した後、ハロゲン化反応は、磁気撹拌子を使うなどして公知の手段によって撹拌してよい。ハロゲン化反応は、約１時間以上、約１．５時間以上、又は約２時間以上撹拌してよい。ハロゲン化反応は、約３．５時間以下、約３時間以下又は約２．５時間以下撹拌してよい。反応は、例えば重炭酸ナトリウムの添加によってクエンチされ得、その反応によって水性層及び有機層が分離される。ハロゲン化フェノールは、本明細書に記載されたいずれかの技法又はいずれか公知の技法を使用して単離され得る。例えば、ハロゲン化フェノールは、単純な有機／水性抽出を用いて単離されて、水性層を除去することができ、有機層は、$MgSO_4$又はNa_2SO_4を添加し、塩基性アルミナと共に撹拌し、次いでシリカゲル及び珪藻土の組合せで濾過することによって乾燥することができる。

【００４８】

ハロゲン化フェノールを製造及び単離した後、ハロゲン化フェノールは、シリル化ステップにおいてシリル基でさらに修飾され得る。ハロゲン化フェノールと極性非プロトン性溶媒及びハロゲン化シリルは、ハロゲン化フェノールの１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換されて、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンを形成するような条件下で接触され得る。ハロゲン化フェノール及びハロゲン化シリルは、約１：１のモル比で添加され得る。このシリル化ステップは、ヒドロキシル基のシリルエーテル基への変換を促進するように機能する触媒の存在下で行われ得る。このシリル化ステップは、ヒドロキシルのシリルエーテルへの変換中に形成されるいずれの酸も消費することができる捕捉剤の存在下で行われ得る。捕捉剤は、第三級アミンの１つ以上を含むことができる。捕捉剤は、トリエチルアミンの１つ以上を含むことができる。捕捉剤及びハロゲン化フェノールは、約１：１、約１．１：１又は約１．２：１のモル比で添加され得る。ハロゲン化シリルの添加前に、非プロトン性溶媒及びハロゲン化フェノールは、約－１０℃以上、約－５℃以上又は約０℃以上に冷却され得る。非プロトン性溶媒及びハロゲン化フェノールは、約１５℃以下、約１０℃以下又は約５℃以下に冷却され得る。ハロゲン化シリルの添加後に、次いでシリル化ステップは、室温まで温まらせ、撹拌させ得る。材料の添加後に、シリル化ステップは、室温で約３時間以下、約２．５時間以下又は約２．０時間以下撹拌させ得る。シリル化ステップは、室温で約０．５時間以上、約１．０時間以上又は約１．５時間以上撹拌させ得る。撹拌した後、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンは、いずれか公知の手段又は本明細書で述べたいずれかの手段を使用して単離され得る。例えば、溶媒を真空濾過によって除去することができ、残留している生成物流を非極性溶媒に溶解することができ、生成物流を珪藻土などの濾過床で濾過し、非極性溶媒を真空濾過によって除去することができる。

【００４９】

ハロゲン化フェノールを製造及び単離した後、ハロゲン化フェノールは、脱離ステップ

にかけられて、フェノール上のハロゲン原子をジ（アリール又はアルキル）ホスフェートで置き換え得る。ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物及びハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンと接触されて、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成し得る。ハロゲン化フェノール及びハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンは、約１：１以上のモル比で添加され得る。アルキルリチウムは、フェノール上のハロゲン原子を置き換えるのに十分な量が添加され得る。最初に、ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒に溶解され、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。極性非プロトン性溶媒及びハロゲン化フェノールは、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物と接触されて、中間体組成物を形成し得る。中間体組成物は、およそ室温（すなわち、約２５℃）まで温められてよく、約０．５時間以上、約０．７５時間以上又は約１．０時間以上撹拌され得る。中間体組成物は、約２．２５時間以下、約１．７５時間以下又は約１．２５時間以下撹拌され得る。

【００５０】

撹拌した後、ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンの添加前に、ハロゲン化フェノール、アルキルリチウム化合物又はそれらの残基を極性非プロトン性溶媒中に含む中間体組成物は、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。中間体組成物は、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、中間体組成物内のいずれの化合物も単離することなく、ハロゲン化フェノール、アルキルリチウム化合物又はそれらの残基を極性非プロトン性溶媒中に含む中間体組成物は、ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンと接触されて、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを生成物組成物中に形成し得る。ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンと接触した後、生成物組成物は、およそ室温（すなわち、約２５℃）まで温められてよく、約０．５時間以上、約１．０時間以上又は約１．５時間以上撹拌され得る。生成物組成物は、約３．０時間以下、約２．５時間以下又は約２．０時間以下撹拌され得る。生成物組成物は、緩衝液で洗浄することができ、有機相は、有機／水性抽出など本明細書で述べた又は当業者に公知のいずれかの手段によって除去することができる。緩衝液は、リン酸カリウムであってよい。したがって、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、他のいずれかの公知の単離又は抽出手段によって生成物流から除去又は単離され得る。脱離ステップは、窒素など不活性ガス下及び／又はドライボックス若しくはシュレンクライン中で行われ得る。

【００５１】

ハロゲン化フェノールを製造及び単離した後、ハロゲン化フェノールは、脱離ステップにかけられて、フェノール上のハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換え得る。このステップでは、ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物及びトリアルキルボレートと接触されて、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールを形成し得る。ハロゲン化フェノール、アルキルリチウム及びトリアルキルボレートは、約１：２：１以上のモル比で添加され得る。最初に、ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒に溶解され、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。極性非プロトン性溶媒及びハロゲン化フェノールは、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、ハロゲン化フェノールは、極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物と接触されて、中間体組成物を形成し得る。中間体組成物は、およそ室温（すなわち、約２５℃）まで温められてよく、約０．５時間以上、約０．７５時間以上又は約１．０時間以上撹拌され得る。中間体組成物は、約２．２５時間以下、約１．７５時間以下又は約１．２５時間以下撹拌され得る。撹拌した後、トリアルキルボレートの添加前に、中間体組成物は、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に再冷却され得る。極性非プロトン性溶媒及びハロゲン化フェノールは、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。

【００５２】

冷却した後、ハロゲン化フェノール、アルキルリチウム化合物又はそれらの残基を極性非プロトン性溶媒中に含む中間体組成物は、トリアルキルボレートと接触されて、６位にホウ酸エステルを含むフェノールを生成物組成物中に形成し得る。トリアルキルボレートと接触した後、生成物組成物は、室温まで温められてよく、約３０時間以下、約２４時間以下又は約１８時間以下撹拌され得る。生成物組成物は、約６時間以上、約１２時間以上又は約１８時間以上撹拌され得る。続いて、酸は、６位にホウ酸エステルを含むフェノールを非プロトン性溶媒中に含む生成物流と接触されて、加水分解を触媒し、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールを形成し得る。酸としては、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、過塩素酸又はそれらのいずれかの組合せを挙げることができる。酸は、約１．６以上、約１．８以上又は約２．０以上のモル濃度を有することができる。酸は、約２．４以下、約２．２以下又は約２．０以下のモル濃度を有することができる。加水分解した後、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールは、いずれか公知の技法又は本明細書に記載された技法、例えば水性／有機抽出を使用して単離され得る。脱離ステップは、窒素などの不活性ガス下及び／又はドライボックス若しくはシュレンクライン中で行われ得る。

【００５３】

２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンを製造した後、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンは、脱離ステップにかけられて、２位が１個のハロゲンをアルデヒドと交換し、６位が他のハロゲンと交換するシリル基を再配置し得る。このステップでは、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンは、極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物及びジメチルホルムアミドと接触されて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールを形成し得る。ハロゲン化フェノール、アルキルリチウム及びジメチルホルムアミドは、約１：４：４のモル比で添加され得る。最初に、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンは、極性非プロトン性溶媒に溶解され得、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。極性非プロトン性溶媒及び２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンは、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンを極性非プロトン性溶媒中でアルキルリチウム化合物と接触させて、中間体組成物を形成し、０℃まで温められてよく、約０．５時間以上、約１．０時間以上又は約１．５時間以上撹拌され得る。他の実施例では、中間体組成物は、室温まで温められてよい。中間体組成物は、約３．０時間以下、約２．５時間以下又は約２．０時間以下撹拌され得る。

【００５４】

撹拌した後、単離ステップなしで、中間体組成物は、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。中間体組成物は、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼン、アルキルリチウム化合物及び／又はそれらの残基を極性非プロトン性溶媒中に含む中間体組成物は、ジメチルホルムアミドと接触されて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールを生成物組成物中に形成し得る。ジメチルホルムアミドに加えて、極性非プロトン性溶媒に希釈したクエンチ剤が添加されて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールを形成し得る。クエンチ剤としては、NH_4Cl（水性）を挙げることができる。冷却した後、ジメチルホルムアミドの添加後に、生成物組成物は、約０℃まで温められ、約０．５時間以上、約０．７５時間以上又は約１．０時間以上撹拌され得る。生成物組成物は、約２．２５時間以下、約１．７５時間以下又は約１．２５時間以下撹拌され得る。シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールの形成後に、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールは、水性／有機抽出などいずれか公知の技法又は本明細書に述べられたいずれかの技法を使用して精製又は単離され得る。すべての脱離ステップは、窒素などの不活性ガス下及び／又はドライボックス若しくはシュレンクライン中で行われ得る。

【００５５】

ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを単離した後、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、付加ステップにかけられて、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを形成し得る。例えば、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドは、上記の化合物１、２及び／又は３の構造を有することができる。

【００５６】

このステップでは、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、極性非プロトン性溶媒及びトリアルキルアミンの存在下で臭素及びジアミンと接触されて、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを形成し得る。ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノール、臭素及びジアミンは、約２：２：１以上のモル比で添加され得る。最初に、窒素流（すなわち、グローブボックス又はシュレンクライン）下で、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、非プロトン性溶媒に溶解され、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。極性非プロトン性溶媒及びジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。冷却した後、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールは、極性非プロトン性溶媒中で臭素と接触されて、中間体組成物を形成し得、中間体組成物は、室温（すなわち、約２５℃）まで温められてよく、約０．２５時間以上、約０．５０時間以上又は約０．７５時間以上撹拌され得る。中間体組成物は、約２．０時間以下、約１．５０時間以下又は約１．２５時間以下撹拌され得る。撹拌した後、中間体組成物は、約９０℃以下、約８５℃以下又は約８０℃以下に冷却され得る。中間体組成物は、約６５℃以上、約７０℃以上又は約７５℃以上に冷却され得る。

【００５７】

冷却した後、臭素、ジアルキル若しくはジアリールホスフェート置換フェノール及び／又はそれらの残基を極性非プロトン性溶媒中に含む中間体組成物は、トリアルキルアミンの存在下でジアミンと接触されて、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを生成物組成物中に形成し得る。接触させた後、生成物組成物は、室温（すなわち、約２５℃）まで温められ、終夜撹拌され得る。例えば、生成物組成物は、約１２時間以上、約１８時間以上又は約２３時間以上撹拌され得る。生成物組成物は、約３６時間以下、約３０時間以下又は約２５時間以下撹拌され得る。撹拌した後、臭化アンモニウムなどいずれの副生成物も、重力濾過などいずれか公知の濾過技法を使用して組成物から沈殿され得る。ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドは、いずれか公知の技法又は本明細書に記載されたいずれかの技法によって生成物組成物から単離され得る。例えば、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドは、溶媒を回転蒸発により除去し、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシを追加の沈殿ステップ及びカラムクロマトグラフィーにおける追加の精製ステップにかけることによって、生成物組成物から単離され得る。すべての付加ステップは、窒素など不活性ガス下及び／又はドライボックス若しくはシュレンクライン中で行われ得る。

【００５８】

６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールを単離した後、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールは、鈴木反応ステップにかけられて、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンドを形成し得る。例えば、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンドは、化合物１０及び／又は１１の構造を有することができる。

【００５９】

この鈴木反応ステップでは、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノールは、１種以上の極性溶媒、アルカリ金属炭酸塩及びパラジウム触媒の存在下で、窒素原子に隣接した１個以上のハロゲンを含むジブロモビピリジン又はジブロモフェナントロリンと接触されて、化合物１０及び／又は１１のリガンドを生成物組成物中に形成し得る。１種以上の極性溶媒は、反応において１種以上の化合物を溶解する溶媒の組合せであってよい。１種以上の極性溶媒は、プロトン性、非プロトン性又はプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒と

の組合せであってよい。６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノール及び窒素原子に隣接した１個以上のハロゲンを含むジブロモビピリジン又はジブロモフェナントロリンは、約２：１以上のモル比で添加され得る。追加的に、臭素酸は、６位にボロンジヒドロキシド基を含むフェノール及びジブロモビピリジン又はジブロモフェナントロリンの組合せに約２：２：１以上のモル比で添加され得る。パラジウム触媒は、約２モルパーセント以上、約３モルパーセント以上又は約４モルパーセント以上の溶液として添加され得る。パラジウム触媒は、約８モルパーセント以下、約７モルパーセント以下又は約６モルパーセント以下の溶液として添加され得る。アルカリ金属炭酸塩は、約１．６Ｍ以上、約１．８Ｍ以上又は約２．０Ｍ以上の溶液として添加され得る。アルカリ金属炭酸塩は、２．６以下、約２．４以下又は約２．２以下の溶液として添加され得る。材料を接触させた後、鈴木反応ステップは、還流させながら約７２時間以下、約９６時間以下又は約１２０時間以下実施され得る。鈴木反応ステップは、還流させながら約２４時間以上、約４８時間以上又は約７０時間以上実施され得る。還流後に、化合物１０及び／又は１１のリガンドは、本明細書に記載された又は当業者に公知のいずれか公知の抽出技法を使用して、生成物組成物から除去される。例えば、化合物１０及び／又は１１のリガンドは、極性非プロトン性溶媒などリガンドを溶解する溶媒を添加し、ブライン（すなわち、水性溶液）を添加し、ブラインを抽出し、極性非プロトン性溶媒を蒸発させて、乾燥リガンドを残すことによって除去され得る。鈴木反応ステップは、窒素など不活性ガス下及びドライボックス及び／又はシュレンクライン中で実施され得る。

【００６０】

シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールを単離した後、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールは、縮合ステップにかけられて、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを形成し得る。例えば、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドは、化合物１６、１７及び／又は１８の構造を有することができる。このステップでは、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールは、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを生成物組成物中に形成せざるを得ない極性溶媒中、ルイス酸又はブレンステッド酸及びアルカリ金属又はアンモニウム塩の存在下でジアミンと接触され得る。他の実施例では、反応は、ジアミン並びにシリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノールが極性溶媒中で接触され得るようにルイス酸又はブレンステッド酸を含まなくてよい。これらのステップは、周囲空気中で完了され得、室温（例えば、約２５℃）で完了され得、又は極性溶媒の還流時に完了され得る。シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有するフェノール並びにジアミンは、約１：２以上のモル比で添加され得る。ルイス酸又はブレンステッド酸は、縮合反応を触媒するのに十分な量が添加され得る。シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドは、いずれか公知の技法又は本明細書に記載されたいずれかの技法によって生成物組成物から単離され得る。例えば、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドは、生成物組成物が冷却した後に重力濾過によって沈殿物として回収され得る。

【００６１】

ホスファサレン、ホスファサルフ若しくはホスファサルシリガンド、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$若しくは^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンド又はシリル置換サレン、サルフ若しくはサルシリガンドを形成した後、リガンドは、メタル化ステップにかけられて、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸を形成し得る。ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸は、上記の化合物４、５、６、１２、１３、１９、２０及び／又は２１の構造を有することができる。ルイス酸のハロゲン又はアルキル基は、ルイス酸の金属中心に結合され得る。メタル化ステップでは、金属アルキル化合物は、室温で非極性溶媒中ホスファサレン、ホスファサルフ若しくはホスファサルシリガンド、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$若しくは^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンド又はシリル置換サレン、サルフ若しくはサルシリガンドと接触されて、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸を形成し得る。金属アルキル化合物及びホスファサレン、ホスファサルフ若しくはホスファサルシリガンド、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$若しくは^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンド又はシリル置換サレン、サルフ若しくはサルシリガ

ンドは、約１：１のモル比で添加され得る。メタル化ステップは、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸を形成するのに十分ないずれかの時間撹拌され得る。例えば、メタル化ステップは、約３６時間以下、約３０時間以下又は約２４時間以下撹拌され得る。メタル化ステップは、約１２時間以上、約１８時間以上又は約２２時間以上撹拌され得る。メタル化ステップは、窒素など不活性ガス下及びドライボックス及び／又はシュレンクライン中で実施され得る。メタル化ステップは、開放空気中で実施され得、又はドライボックス若しくはシュレンクラインなど酸素及び水を含まない不活性雰囲気中で実施され得る。メタル化ステップは、参照により本明細書全体に組み込まれる米国特許第８，６３３，１２３号明細書に記載されているメタル化ステップと同様であり得る。メタル化ステップが完了した後、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸は、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸の重力濾過による回収などいずれか公知の技法を使用して単離され得る。ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸を形成するためのステップは、ドライボックス又はシュレンクライン中、水分及び酸素を含まない条件下、例えば窒素のような不活性ガス下で行われ得る。

【００６２】

上記のハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸の１つを形成及び単離した後、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸は、触媒形成ステップにかけられて、カルボニル化触媒を形成し得る。カルボニル化触媒は、化合物７、８、９、１４、１５、２２、２３及び／又は２４における上記の構造の１つを有することができる。触媒形成ステップは、ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸を極性リガンド、金属カルボニル添加剤又は両方と接触させて、カルボニル化触媒を形成するステップを含むことができる。ハロゲン又はアルキル基を含むルイス酸は、約１：１のモル比で添加され得る。金属カルボニル添加剤は、少なくともアニオン性である金属カルボニル並びに金属中心化合物のアルキル基又はハロゲンを切断及び結合するように構成されているカチオン基を含むことができる。カチオン基は、アルカリ金属、$(R_4)_3Si-$［式中、R_4は、フェニル、ハロフェニル、水素、アルキル、アルキルハロ、アルコキシ又はそれらのいずれかの組合せから独立的に選択される。］、金属カルボニルをイオン結合しかつ／若しくはそのイオンバランスを保つのに十分ないずれかの対イオン又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上であってよい。金属カルボニル添加剤がアルキル基を切断又は脱カップリングする実施例では、アルキル基は、カチオン基とカップリングすることができ、アルキル基及びカチオン基は、本明細書に記載されたいずれの濾過又は除去手段を介しても除去され得る。金属カルボニル添加剤がハロゲンを金属中心化合物から切断し、極性化合物と接触される実施例では、ハロゲンは、金属カルボニル添加剤のカチオン基と結合し、極性化合物を含むルイス酸が形成される。いずれの副生成物も、本明細書に記載された他のいずれかの除去又は分離ステップによって除去され得る。金属カルボニル添加剤がアルキル基を切断又は脱カップリングした後、ルイス酸は、極性リガンドと組み合わさって、カチオン種を形成することができる。次いで、極性リガンドを含むルイス酸は、金属カルボニル添加剤のアニオン性金属カルボニルと接触し、再生カルボニル化触媒を形成する。

【００６３】

カルボニル化触媒を形成するためのステップは、水分及び酸素を含まない条件下で行われ得る。例えば、触媒形成ステップは、ドライグローブボックス内、シュレンクライン又は反応器で、不活性雰囲気（すなわち、窒素）下で行われ得る。触媒形成ステップは、窒素、アルゴン又は他のいずれかの不活性ガス下で行われ得る。触媒形成ステップ中、ルイス酸、極性リガンド、金属カルボニル又はそれらのいずれかの組合せは、カルボニル化触媒を形成するのに十分な時間撹拌することによって接触及び撹拌され得る。成分を撹拌する時間は、約５分間以上、約３０分間以上、約６０分間以上であってよい。成分を撹拌する時間は、約２４時間以下、約１２時間以下又は約６時間以下であってよい。触媒形成ステップにおける成分は、周囲温度及び／又は圧力下で完了され得る。再生触媒を製造するための追加のステップは、ＵＳ６，８５２，８６５Ｂ２及びＵＳ８，４８１，７５６Ｂ１で見ることができ、それらのそれぞれが、参照によりそれらの全体として本明細書に含ま

れる。

【００６４】

本明細書で教示された濾過、単離又は除去するステップは、組成物から、カルボニル化触媒又はカルボニル化触媒のいずれかの前駆体の形成に干渉するおそれがある望ましくないいずれの成分も除去するように機能する。例えば、溶媒、ポリマー、未反応の酸化合物、無機化合物、有機化合物又はそれらのいずれかの組合せの１種以上は、カルボニル化触媒がハロゲン又はアルキル化合物を含むルイス酸から再生され、無水コハク酸、プロピオラクトン又はエポキシドのうちの１種以上に関して触媒活性を有し得るように組成物から除去され得る。濾過、単離又は除去するステップは、真空濾過、重力濾過、遠心、デカンテーション、沈殿、相層抽出又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上を含むことができる。濾過、単離又は除去するステップは、溶媒、ポリマー、未反応の酸化合物、無機化合物、有機化合物又はそれらのいずれかの組合せ及びハロゲン若しくはアルキル基を含むルイス酸、リガンド又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を分離するのに十分ないずれの方法も利用し得る。濾過、単離又は除去するステップは、沈殿物など単一のタイプの化合物を一度に除去し得、又は溶媒に溶解しているすべての成分など化合物の集まりを一度に除去し得る。濾過又は除去するステップは、１つ以上の有機相、水性相、固相（すなわち、沈殿物）、１つ以上の気相若しくは蒸気相又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上を含む多重相を形成するステップを含むことができる。本明細書に記載された１つ以上の分離又は除去ステップ／方法は、リガンド、ハロゲン若しくはアルキル基を含むルイス酸又はそれらのいずれかの組合せを含む望ましくないいずれの成分も組成物から分離又は除去するのに十分ないずれの温度、圧力、撹拌速度、時間又はそれらのいずれかの組合せでも行われ得る。

【００６５】

本明細書に記載されたカルボニル化触媒は、エポキシドと一酸化炭素の反応を触媒して、１種以上のプロピオラクトン及び他の生成物を生成するように機能する。カルボニル化触媒は、少なくともアニオン性である金属カルボニル及びカチオン性であるルイス酸を含む。

【００６６】

カルボニル化触媒の金属カルボニルは、カルボニル化触媒のアニオン成分を提供するように機能する。カルボニル化触媒は、金属カルボニルの１つ以上、２つ以上又は混合物を含むことができる。金属カルボニルは、エポキシドを開環し、得られた金属炭素結合へのＣＯの挿入を促進することができ得る。いくつかの実施例では、金属カルボニルは、アニオン性金属カルボニル部分を含むことができる。他の実施例では、金属カルボニル化合物は、中性金属カルボニル化合物を含むことができる。金属カルボニルは、金属カルボニルヒドリド又はヒドリド金属カルボニル化合物を含むことができる。金属カルボニルは、１つ以上の反応成分とインサイチュで反応して、初めに用意された化合物と異なる活性種をもたらすプレ触媒であってよい。金属カルボニルは、アニオン性金属カルボニル種を含む。いくつかの実施例では、金属カルボニルは、一般式［$Q_dM'_e(CO)_w$］$^{y+}$［式中、Ｑは任意選択のリガンドであり、Ｍ’は金属原子であり、ｄは、０と８を含めて０～８の整数であり、ｅは、１と６を含めて１～６の整数であり、ｗは、例えば安定なアニオン性金属カルボニル錯体をもたらす数値であり、ｙは、アニオン性金属カルボニル種の電荷である。］を有することができる。金属カルボニルは、周期表５族、７族若しくは９族の金属のモノアニオン性カルボニル錯体又は周期表４族若しくは８族の金属のジアニオン性カルボニル錯体を含むことができる。金属カルボニルは、コバルト、マンガン、ルテニウム又はロジウムを含むことができる。例示的な金属カルボニルとしては、$[Co(CO)_4]^-$、$[Ti(CO)_e]^{2-}$、$[V(CO)_6]^-$、$[Rh(CO)_4]^-$、$[Fe(CO)_4]^{2-}$、$[Ru(CO)_4]^{2-}$、$[Os(CO)_4]^{2-}$、$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$、$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$、$[Tc(CO)_5]^-$、$[Re(CO)_5]^-$及び$[Mn(CO)_5]^-$を挙げることができる。金属カルボニルは、方法で使用されるカルボニル化触媒中における２種以上のアニオン性金属カルボニル錯体の混合物であってよい

。

【００６７】

ハロゲン化剤は、ハロゲン原子をフェノールにカップリングするように機能することができる。ハロゲン化剤は、フェノールにカップリングされ得る１個以上のハロゲンを含むいずれかの化合物であってよい。ハロゲン化剤は、Ｎ－ブロモスクシンイミド、臭素（すなわち、Br_2）、ジブロモイソシアヌル酸又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。

【００６８】

アルキルリチウム化合物は、フェノール上のハロゲン基を別の化合物で置き換えるように機能し得る。アルキルリチウム化合物は、ｎ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム又はそれらのいずれかの組合せであってよい。ｎ－ブチルリチウムが使用される場合、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルホスホルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジメチルプロピレン尿素又はそれらのいずれかの組合せなどｎ－ブチルリチウムを活性化するための添加剤が使用され得る。

【００６９】

ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンは、フェノール化合物に二置換ホスフィン基を形成するように機能し得る。ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンは、クロロ－ジ（アリール）ホスフィン、クロロ－ジ（アルキル）ホスフィン又は両方の１種以上を含む。

【００７０】

ハロゲン化シリルは、フェノール基にシリルエーテルを形成するように機能し得る。ハロゲン化シリルは、フッ素、塩素、臭素及び／又はヨウ素の１種以上を含むことができる。ハロゲン化シリルは、例えば$Si(R_3)_3$の構造［構造中、R_3は、化合物１～２４に関して以上に記載されている。］を有する三置換シリコーン基を含むことができる。

【００７１】

トリアルキルボレートは、鈴木カップリング反応に適した化合物を形成するように機能し得る。トリアルキルボレートは、ホウ酸トリメチル又はそれらのいずれかの組合せであってよい。

【００７２】

本明細書で使用されるジアミンは、２個の置換フェノール基を接続することによってリガンドを形成するように機能し得る。ジアミンは、少なくとも２個の炭素原子によって分けられている少なくとも２個のアミン基を含むいずれの置換化合物であってもよい。ジアミンは、エチレンジアミン、オルトフェニレンアミン、オルトシクロヘキシルジアミン又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。

【００７３】

トリアルキルアミンは、トリブチルアンモニウムブロミドなどアンモニウム塩の形で生成されたHBrを消費するのに十分な化合物であってよい。トリアルキルアミンは、トリブチルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。

【００７４】

ルイス酸又はブレンステッド酸触媒は、縮合反応を触媒するように機能し得る。ルイス酸又はブレンステッド酸触媒は、ギ酸、酢酸、塩化アルミニウム又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。

【００７５】

アルカリ金属炭酸塩は、ボロンジヒドロキシドを分解するように機能し得る。アルカリ金属炭酸塩は、Na_2CO_3又はそのいずれかの組合せの１種以上を含むことができる。アルカリ金属炭酸塩の代わりに、アルカリ金属、アルコキシド及び／又はアルカリ金属ヒドロキシドは、使用されて、ボロンジヒドロキシドを分解し得る。

【００７６】

金属アルキル化合物は、１つ以上のリガンドに金属を配位させて、ハロゲン又はアルキ

ル基を含むルイス酸を形成するように機能し得る。金属アルキル化合物は、金属及び／又は１つ以上のアルキル基及び／又はハロゲン基を含むいずれの化合物であってもよい。金属アルキル化合物の金属は、アルミニウム、クロム又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。金属アルキル化合物は、$CrCl_2$、$(Et)_2AlCl$又は$(Et)_3Al_2$又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上を含むことができる。

【００７７】

金属カルボニル添加剤は、カルボニル化触媒を組み合わせて形成するのに適したルイス酸に金属カルボニルを送達するように機能する。金属カルボニル添加剤は、ハロゲン又はアルキル基をルイス酸から分離させて、ルイス酸及び金属カルボニルの組合せを含むカルボニル化触媒を形成するように機能し得る。金属カルボニル添加剤は、少なくとも本明細書に記載された金属カルボニル及びカチオン化合物を含む。カチオン化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム又はそれらのいずれかの組合せを挙げることができる。金属カルボニル添加剤は塩であってよい。金属カルボニル添加剤は、R_3Si-［式中、Ｒは、フェニル、ハロフェニル、水素、アルキル、アルキルハロ、アルコキシ又はそれらのいずれかの組合せから独立的に選択される。］の形をしたケイ素塩であってよい。金属カルボニル添加剤は、$NaCo(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$、$HCo(CO)_4$又はそれらのいずれかの組合せであってよい。メタル化ステップ後にハロゲンを含むルイス酸が形成される場合、$NaCo(CO)_4$が、カルボニル化触媒を形成するために使用され得る。アルキル基を含むルイス酸が形成される場合、$Co_2(CO)_8$又は$HCo(CO)_4$が、カルボニル化触媒を形成するために使用され得る。

【００７８】

いくつかのルイス酸では、１つ以上の極性リガンドは、Ｍ又はその組合せに配位し、金属原子の配位原子価を満たし得る。極性リガンドは溶媒であってよい。極性リガンドは、少なくとも２個の自由原子価電子を有するいずれの化合物であってもよい。極性リガンドは非プロトン性であってよい。化合物は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、二硫化炭素、ピリジン、エポキシド、エステル、ラクトン又はそれらの組合せであってよい。

【００７９】

溶媒は、本明細書に記載された１種以上の化合物を溶解するように機能する極性非プロトン性溶媒、極性プロトン性溶媒又は非極性溶媒であってよい。１種の溶媒は、本明細書に記載された１種以上の化合物の溶解度を高める他の１種以上の溶媒に可溶であり得る。第１の溶媒が、第１の溶媒に混和可能な第２の溶媒と組み合わされて、第２の溶媒に不溶な成分を沈殿させ得る。溶媒は、別の水性相層、別の有機相層、沈殿物又はいずれかの若干の組合せとは異なる有機相又は水性相層を形成するように選択され得る。溶媒は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、トルエン、ピリジン、ジエチルエーテル、１，４－ジオキサン、アセトニトリル、酢酸エチル、ジメトキシエタン、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン又はそれらのいずれかの組合せの１種以上であってよい。

【００８０】

いくつかの技法が、本開示の教示を示すように理論化された。各教示は、単に本開示の例に過ぎず、教示をいずれか単一の技法に限定するものではない。

【００８１】

図１は、シリル置換サレン、サルフ又はサルシリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームである。１当量の適切な４－置換フェノールに対して２当量のBr_2を単離した後、撹拌子を装備した反応容器に、１０ｍＬのＴＨＦ溶媒中の０．０１ｍｏｌの量の適切な予め単離された２，６－ジブロモフェノールを添加する。溶液を氷浴（０℃）で冷却し、わずかな過剰のトリエチルアミン（０．０１２ｍｏｌ）を添加し、続いてわずかな過剰の適切な三置換クロロシランを添加する。混合物を室温で２時

間撹拌し、次いで溶媒を減圧方法によって除去する。残渣をヘキサンに溶解し、珪藻土で濾過し、溶媒をもう一度除去して、所望の生成物を得る。撹拌子を装備した反応容器において、ジエチルエーテル（３．０ｍＬ）中適切な２，６－ジブロモフェノールシリルエーテル（０．００１５ｍｏｌ）を－７８℃に冷却し、４当量のｔ－ブチルリチウム（０．００６ｍｏｌ）で処理する。反応は、０℃で１．５時間撹拌される。同じ反応容器で、反応混合物は、－７８℃に冷却され、０．００６ｍｏｌのＤＭＦが添加され、０℃で１時間撹拌される。次いで、反応を５．０ｍＬの飽和NH_4Cl溶液でクエンチし、７５ｍＬのジエチルエーテルで希釈する。有機相及び水性相が分離され、有機相は乾燥されて、所望の生成物を得る。リガンド合成は、シリルサリチルアルデヒドとオルトフェニレンジアミンを２．２対１の比で反応させることによって完了される。０．００４ｍｏｌの量のサリチルアルデヒドを３０ｍＬのエタノール（ＥｔＯＨ）に溶解し、０．００１７６ｍｏｌのオルト－フェニレンジアミンに添加し、終夜還流する。シリル基を含むサリチルアルデヒド前駆体のアルデヒドとジアミンの間の縮合反応の標準方法を使用して、続いて温度を下げ、ＥｔＯＨからリガンドが沈殿した後に、生成物を重力濾過によって単離する。リガンドが形成された後に、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのトルエン溶媒中の０．１ｍｏｌのリガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量のEt_2AlClを溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。溶液から沈殿した後に、生成物が濾過によって回収される。カルボニル化触媒を形成するために、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのＴＨＦ溶媒中の０．１ｍｏｌの金属化リガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量の$NaCo(CO)_4$を溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。生成物を濾過して、ＮａＣｌ副生成物を除去する。生成物は、貧溶媒ヘキサンの添加により触媒をＴＨＦ溶媒から沈殿させることにより回収され、その生成物は次いで濾過により回収される。

【００８２】

図２は、ホスファサレン、ホスファサルフ又はホスファサルシリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームである。反応容器に、３００ｍＬのアセトニトリル中の適切な２，４－二置換フェノール（０．１ｍｏｌ）が投入される。反応は、０℃に冷却され、０．１ｍｏｌのＮ－ブロモスクシンイミドが添加され、室温で終夜撹拌される。反応混合物はNa_2SO_3で洗浄され、相が分離される。次いで、有機層を回収し、溶媒を回転蒸発により除去する。単離した後、不活性雰囲気下の反応容器に、５０ｍＬのジエチルエーテル中の適切な２－ブロモ－４，６－二置換フェノール（０．０１４ｍｏｌ）を添加し、温度を－７８℃に下げる。冷却した溶液に、わずかな過剰の０．０２９５ｍｏｌのｎ－ブチルリチウムをゆっくり添加する。反応混合物を１時間室温に戻す。続いて、反応混合物を－７８℃に冷却し、０．０１４ｍｏｌの適切なクロロホスフィン（R_2PCl）を添加し、室温で終夜撹拌する。溶液は、KH_2PO_4で洗浄される。層を分離し、有機層を乾燥し、溶媒を回転蒸発により除去する。不活性雰囲気下の反応容器に、６０ｍＬのジクロロメタン溶媒中の適切な２，４－二置換－６－（R_2ホスファンイル）フェノール（０．００５１２ｍｏｌ）を添加する。温度を－７８℃に下げ、液体臭素（０．００５１２ｍｏｌ）をゆっくり添加し、次いで室温で２時間撹拌する。反応混合物の温度を再び－７８℃に下げ、０．００２５６ｍｏｌのトリブチルアミン及び０．００２５６ｍｏｌのエチレンジアミンをゆっくり添加し、室温で終夜撹拌する。混合物を濾過し、濾液を減圧下で乾燥する。その油をＴＨＦ中で撹拌して、カラムクロマトグラフィーによってさらに精製された白色固体を得る。リガンドが形成された後に、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのトルエン溶媒中の０．１ｍｏｌのリガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量のEt_2AlClを溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。溶液から沈殿した後に、生成物が濾過により回収される。カルボニル化触媒を形成するために、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのＴＨＦ溶媒中の０．１ｍｏｌの金属化リガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量の$NaCo(CO)_4$を溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。生成物を濾過して、ＮａＣｌ副生成物を除去する。生成物は、貧溶媒ヘキサンの添加により触媒をＴＨＦ溶媒から沈殿させることにより回収され、その生成物は次いで濾過により回収される。

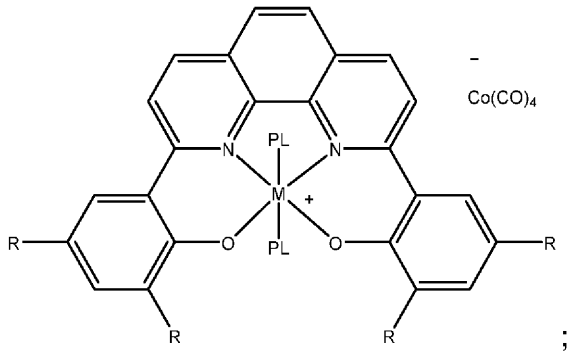
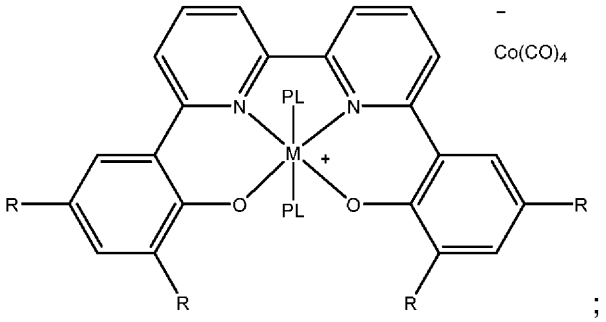
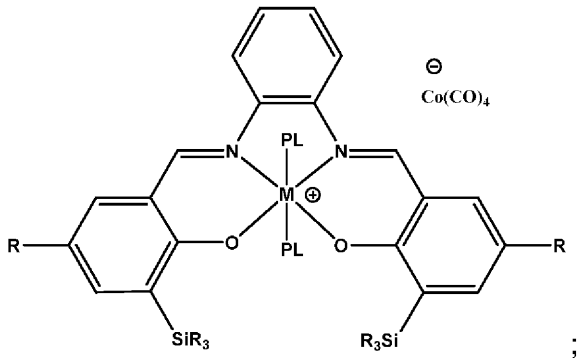
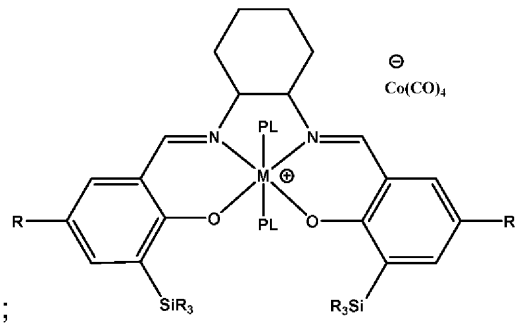
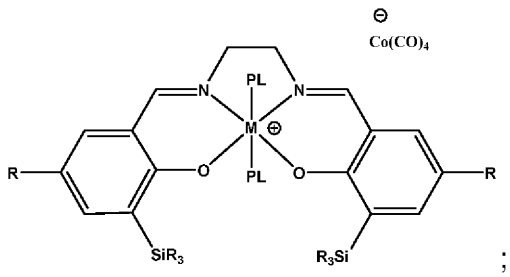
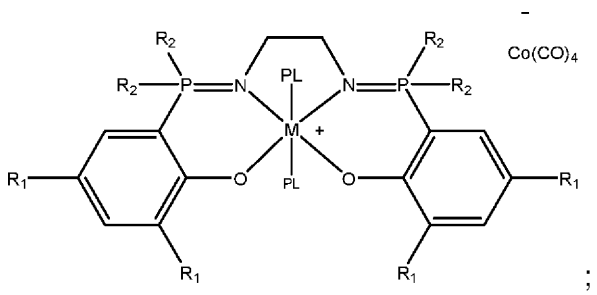
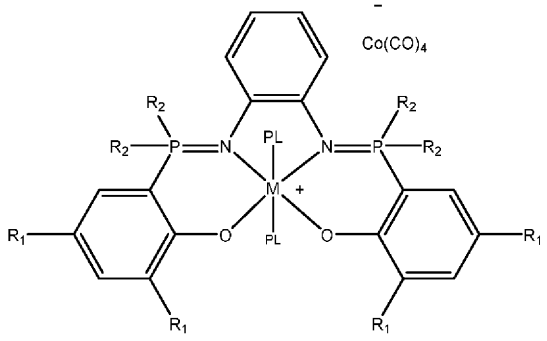
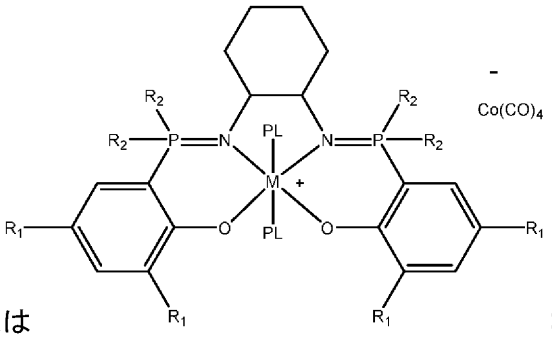
【００８３】
図３は、^{R}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_{2}$又は^{R}ｄｈｐｈｅｎ（Ｈ）$_{2}$リガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒を形成する合成スキームである。不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬの溶媒中の０．１０ｍｏｌの２，４－二置換フェノール（１．０Ｍ反応）が投入される。１当量（０．１０ｍｏｌ）のＢｒ$_{2}$が－７８℃で添加され、室温で２時間撹拌される。次いで、反応混合物を５０ｍＬの飽和ＮａＨＣＯ$_{3}$溶液でクエンチし、有機層及び水性層を分離する。ＭｇＳＯ$_{4}$又はＮａ$_{2}$ＳＯ$_{4}$で乾燥した後の有機相を、塩基性アルミナでスラリーにし、次いでシリカゲルと珪藻土の組合せで濾過する。単離した後、不活性雰囲気下の反応容器に、２００ｍＬのジエチルエーテル溶媒中の２－ブロモ－４，６－二置換フェノール（０．０１７５ｍｏｌ）（約０．１Ｍ）が投入される。溶液の温度を－７８℃に下げ、わずかな過剰のｎ－ブチルリチウム（ｎ－ＢｕＬｉ）（０．０４２ｍｏｌ）を反応容器にゆっくり添加する。付加後に、反応を室温で２時間撹拌する。次いで、反応混合物の温度を再び－７８℃に下げ、０．０２８２ｍｏｌのホウ酸トリメチルを添加する。反応を室温に到達させ、１８時間撹拌する。次いで、反応の温度を０℃に下げ、２ＭＨＣｌ溶液でクエンチする。有機相及び水性相を分離し、溶媒の減圧蒸発により生成物を回収する。続いて、不活性雰囲気下の反応容器に、２５０ｍＬのトルエン中の０．００６３７ｍｏｌのジブロモピリジンリンカーリガンド（６，６’－ジブロモビピリジン又は２，９－ジブロモ－１，１０－フェナントロリン）、０．０１２７ｍｏｌの先に合成された３，５－二置換－２－ヒドロキシ－フェニル）ボロン酸、３０ｍＬのＭｅＯＨ、６０ｍＬの２Ｍ　Ｎａ$_{2}$ＣＯ$_{3}$及び５ｍｏｌ％のＰｄ（ＰＰｈ$_{3}$）$_{4}$が投入される。混合物を不活性雰囲気下に７２時間還流する。冷却した後、有機相及び水性相を分離し、有機溶媒を減圧下で除去して、所望のリガンドを得る。リガンドが形成された後、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのトルエン溶媒中の０．１ｍｏｌのリガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量のＥｔ$_{2}$ＡｌＣｌを溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。溶液から沈殿した後に、生成物を濾過により回収する。カルボニル化触媒を形成するために、不活性雰囲気下の反応容器に、１００ｍＬのＴＨＦ溶媒中の０．１ｍｏｌの金属化リガンド（１．０Ｍ）が投入される。１当量のＮａＣｏ（ＣＯ）$_{4}$を溶液にゆっくり添加し、室温で終夜撹拌させておく。生成物を濾過して、ＮａＣｌ副生成物を除去する。生成物は、貧溶媒ヘキサンの添加により触媒をＴＨＦ溶媒から沈殿させることにより回収され、その生成物は次いで濾過により回収される。

【００８４】
列挙実施形態
以下の実施例は、本発明を例示するために記載されており、その範囲を限定するものではない。すべての部及び百分率は、別段の指示がない限り重量による。

【００８５】
実施形態１．次式のうちの１つによる化合物。

【００８６】

【化１９】


;

;

;

;

;

;

;又は

:

（式中、
Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、
Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アリール又はアルキル基であり、
Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール又はアルコキシド基であり、
Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
ＰＬは、極性リガンドの残基であり、
Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属である）。

【００８７】

実施形態２．Ｒが、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
Ｒ１が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ２が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ３が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、

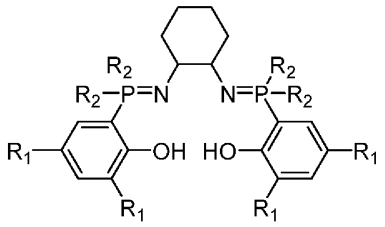
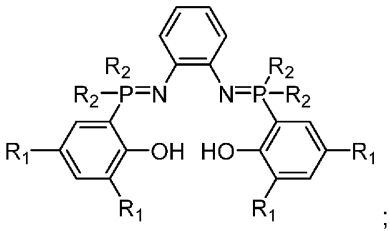
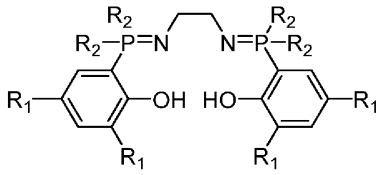
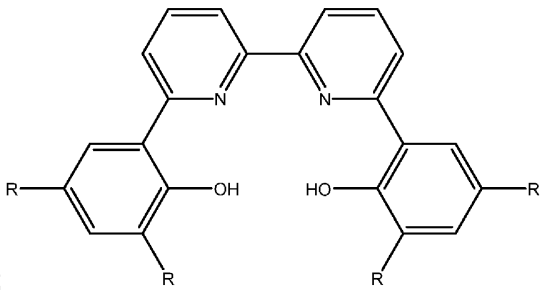
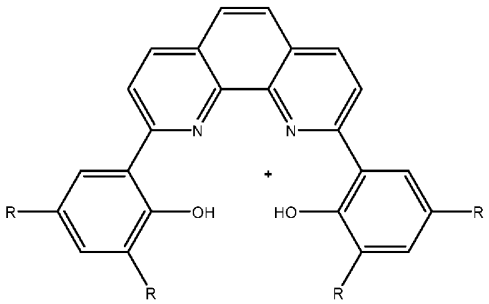
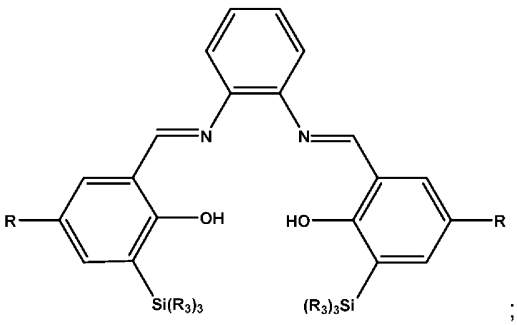
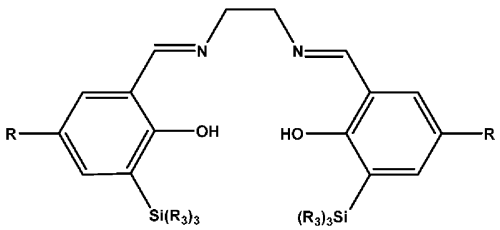
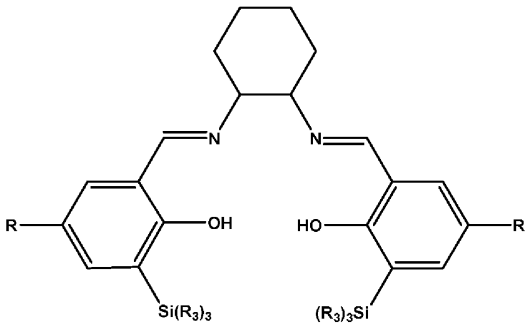
ＰＬが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル又はそれらの組合せの残基であり、
Ｍが、各出現ごとに別々にアルミニウム又はクロムである、
実施形態１に記載の化合物。

【００８８】

実施形態３．実施形態１又は２に記載の化合物を調製する方法であって、
次式

【００８９】

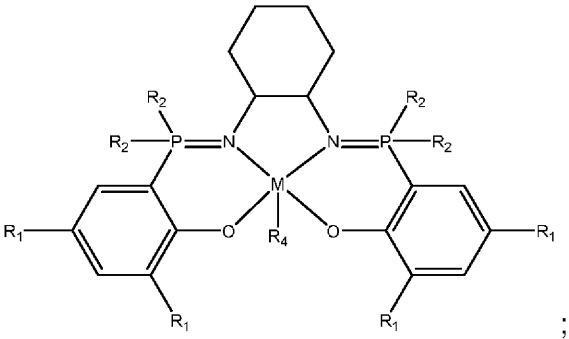
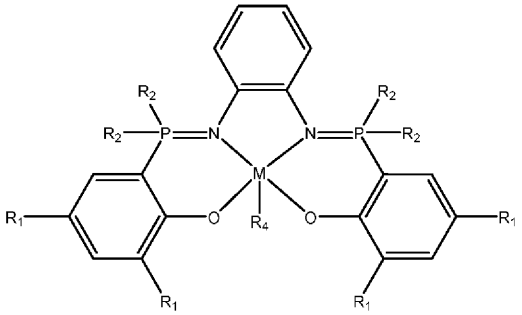
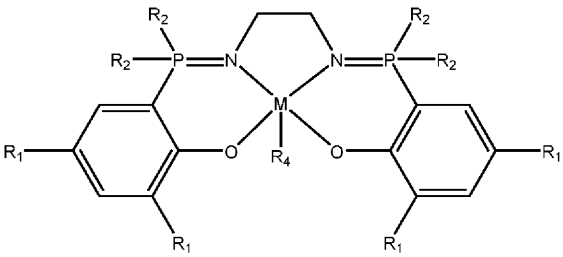
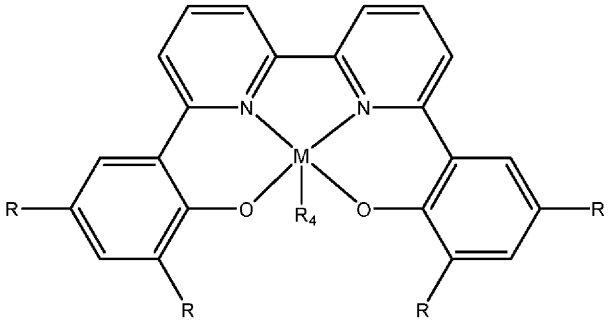
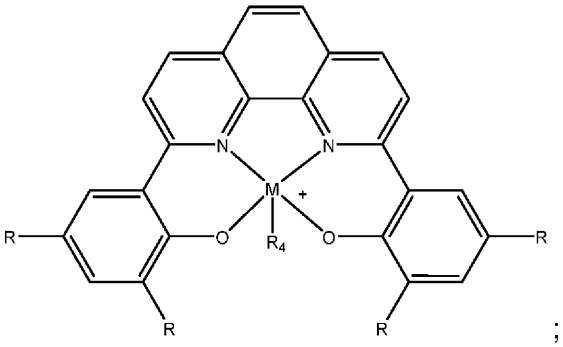
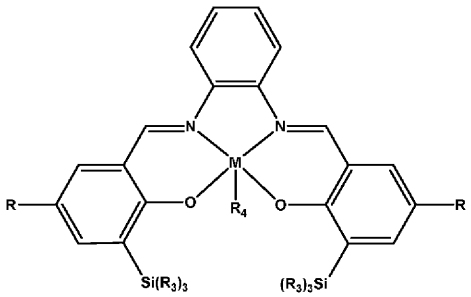
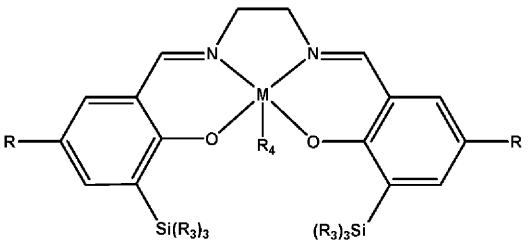
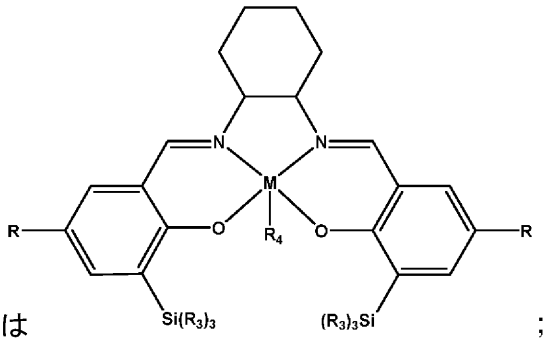
【化２０】


;

;

;

;

;

;

;
又は

;

のうちの１つによる化合物とメタル化剤を接触させて、次式

【００９０】

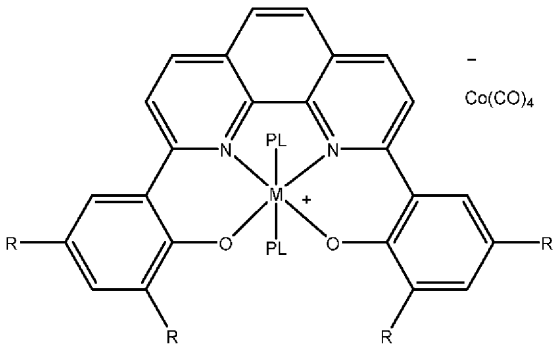
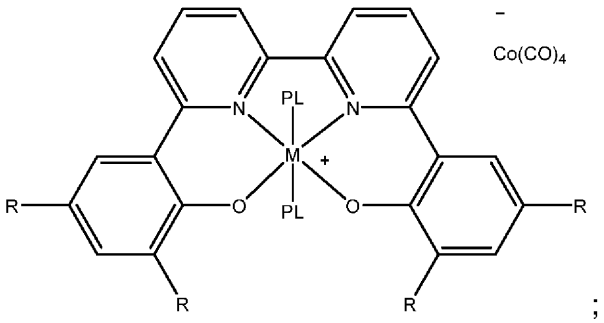
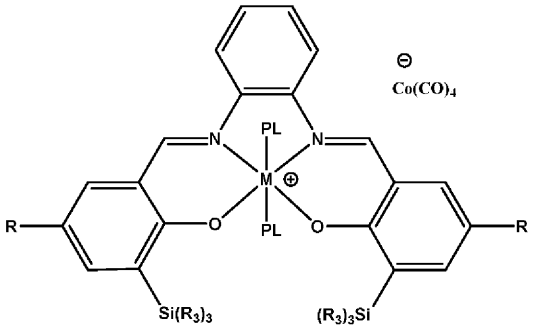
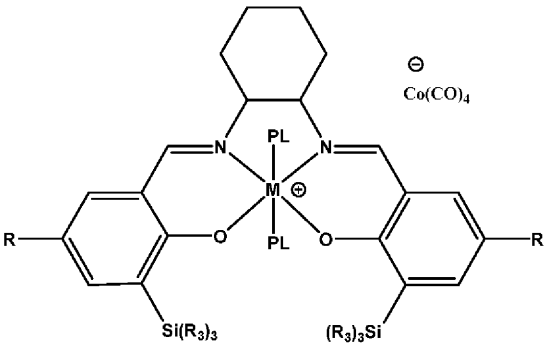
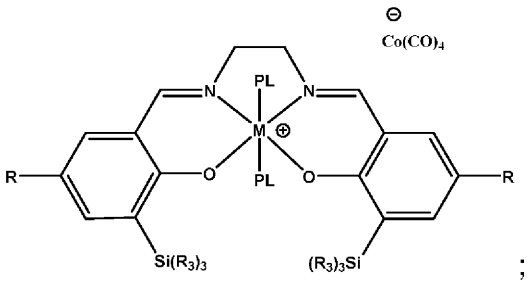
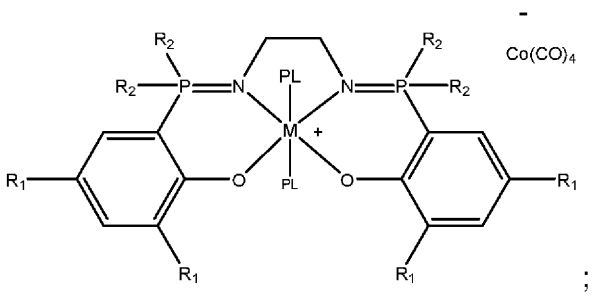
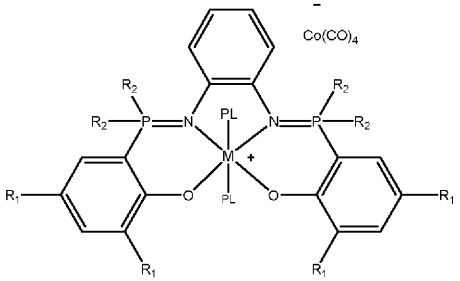
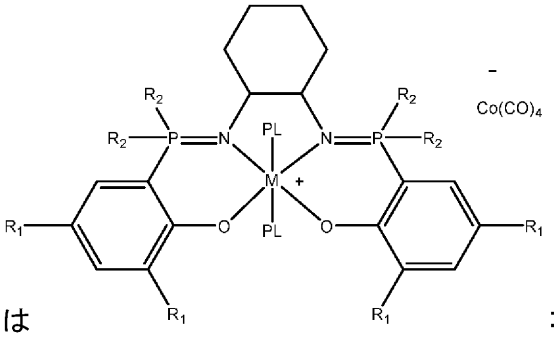
【化２１】


;

;

;

;

;

;

;又は

;

による化合物のうちの１種を形成するステップ、及び
形成された化合物と金属カルボニルを、以下の化合物

【００９１】

【化２２】


;

;

;

;

;

;

;又は

:

のうちの１種が形成されるような条件下で接触させるステップ
を含み、
式中、
Ｒは、各出現ごとに別々に水素、アルキル又はアリール基であり、
Ｒ１は、各出現ごとに別々に水素、アリール又はアルキル基であり、
Ｒ２は、各出現ごとに別々にアルキル、アリール又はアルコキシド基であり、
Ｒ３は、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
Ｒ４は、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンであり、
ＰＬは、極性リガンドの残基であり、
Ｍは、各出現ごとに別々にルイス酸金属である、
方法。

【００９２】

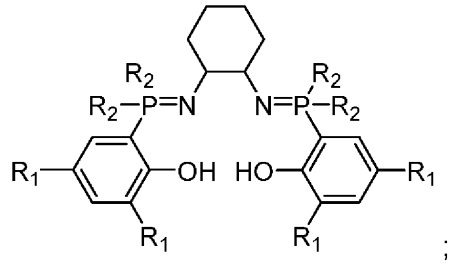
実施形態４．Ｒが、各出現ごとに別々にアルキル又はアリール基であり、
Ｒ１が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ２が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ３が、各出現ごとに別々にアルキル基であり、
Ｒ４が、各出現ごとに別々にアルキル基又はハロゲンであり、
ＰＬが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、又はそれらの組合せの残基であり、
Ｍが、各出現ごとに別々にアルミニウム又はクロムである、
実施形態３に記載の方法。

【００９３】

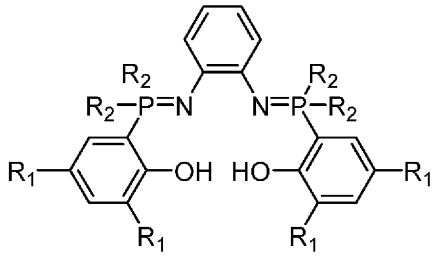
実施形態５．次式

【００９４】

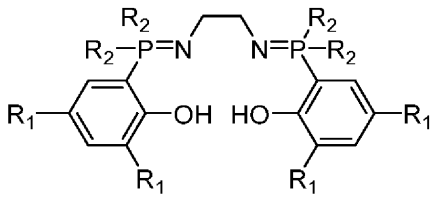
【化２３】



;



;



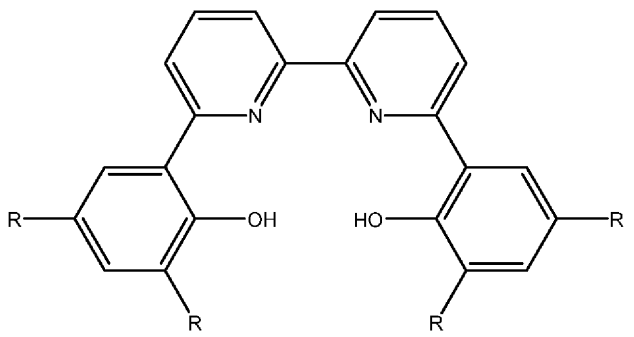
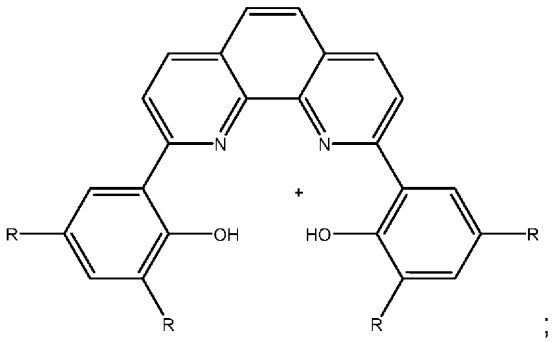
のうちの１つによる化合物のうちの１種を、
２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されるような条件下で接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、
ハロゲン化フェノールとハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンを、アルキルリチウムの存在下でフェノール上のハロゲンをジ（アルキル又はアリール）ホスフェートで置き換える条件下で接触させて、ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成するステップ、及び
ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとジアミン、オルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンを臭素及びトリアルキルアミンの存在下で接触させて、式の化合物を形成するステップ
によって調製することを含む、実施形態３又は４に記載の方法。

【００９５】

実施形態６．次式

【００９６】

【化２４】


;

;

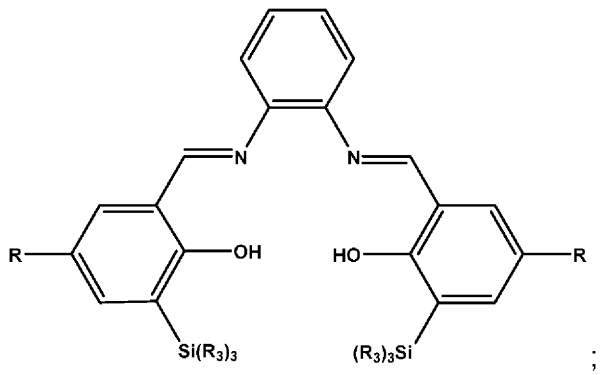
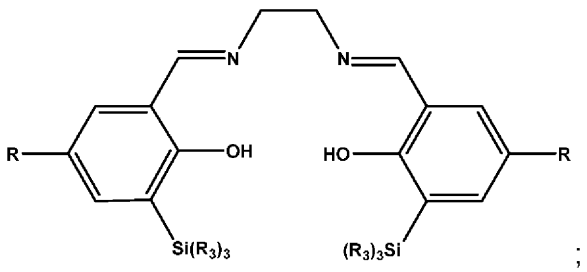
のうちの１つによる化合物のうちの１種を、
２位及び／又は４位が水素、アルキル又はアリール基で置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を、ハロゲン原子が６位の炭素原子に付加されるような条件下で接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、
形成されたハロゲン化フェノールとトリアルキルボレートをアルキルリチウム化合物の存在下で接触させて、ハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換えるステップ、及び
ボロンジヒドロキシド基を含むフェノールと窒素原子に隣接した炭素上にハロゲン基を有するビピリジン又はフェナントロリンをパラジウム触媒及びアルカリ金属炭酸塩の存在下で式の化合物のうちの１種を形成する条件下で接触させるステップ
によって調製することを含む、実施形態３又は４に記載の方法。

【００９７】

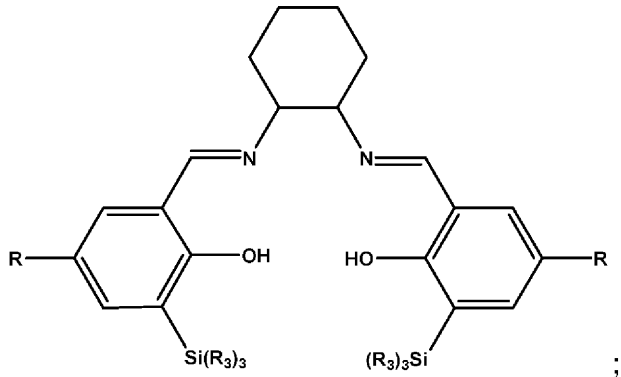
実施形態７．次式

【００９８】

【化２５】


;

;

又は


;

のうちの１つによる化合物のうちの１種を、
４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールと

ハロゲン化剤及びハロゲン化シリルを、ハロゲン原子が芳香族環の２位及び６位の炭素原子に付加され、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、シリルエーテル基は４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップ、

形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物及びジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップ、及び

シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールと、ｏ－フェニレンジアミン、エチレンジアミン又はシクロヘキサンジアミンのうちの１種を、任意選択的にルイス酸若しくはブレンステッド酸触媒及びアルカリ金属若しくはアンモニウム塩の存在下で接触させて、式のうちの１つに対応する化合物のうちの１種を形成するステップ

によって調製することを含む、実施形態３又は４に記載の方法。

【００９９】

実施形態８．ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとジアミン、オルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンを臭素及びトリアルキルアミンの存在下で接触させて、式の化合物を形成するステップが、

ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールと臭素を接触させて、活性化ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールを形成するステップ、及び

活性化ジアルキル又はジアリールホスフェート置換フェノールとオルトフェニレンアミン又はオルトシクロヘキシルジアミンをトリアルキルアミンの存在下で接触させて、式の化合物を形成するステップ

を含む、実施形態５に記載の方法。

【０１００】

実施形態９．ハロ－ジ（アリール又はアルキル）ホスフィンが、クロロ－ジ（アリール）ホスフィン、クロロ－ジ（アルキル）ホスフィン、クロロ－ジ（アルコキシド）ホスフィン又はいずれかの組合せの１種以上である、実施形態５又は８に記載の方法。

【０１０１】

実施形態１０．トリアルキルアミンが、臭素酸を消費して、アンモニウム塩を形成するように構成されている、実施形態５又は８～９のいずれか一形態に記載の方法。

【０１０２】

実施形態１１．トリアルキルアミンが、１つ以上のトリブチルアミンを含む、実施形態５又は８～１０のいずれか一形態に記載の方法。

【０１０３】

実施形態１２．形成されたハロゲン化フェノールとトリアルキルボレートをアルキルリチウム化合物の存在下で接触させて、ハロゲン原子をボロンジヒドロキシド基で置き換えるステップが、

ボロンジヒドロキシド基を含むフェノールと塩酸を接触させて、反応をクエンチするステップ

を含む、実施形態６に記載の方法。

【０１０４】

実施形態１３．トリアルキルボレートが、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリイソプロピル、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、実施形態６又は１２に記載の方法。

【０１０５】

実施形態１４．アルカリ金属炭酸塩が炭酸ナトリウムを含む、実施形態６、１２又は１３のいずれか一形態に記載の方法。

【０１０６】

実施形態１５．４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよ

いフェノールとハロゲン化剤及びハロゲン化シリルを、ハロゲン原子が芳香族環の２位及び６位の炭素原子に付加され、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップが、
任意選択的に置換されていてよいフェノールとハロゲン化剤を接触させて、ハロゲン化フェノールを形成するステップ、及び
ハロゲン化フェノールとハロゲン化シリルを、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、シリルエーテル基は４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップ
を含む、実施形態７に記載の方法。

【０１０７】
実施形態１６．ハロゲン化フェノールとハロゲン化シリルを、１位のヒドロキシル基がシリルエーテル基に変換され、シリルエーテル基は４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいような条件下で接触させるステップが、
ハロゲン化フェノール及びハロゲン化シリルと第三級アミンを接触させて、いずれの酸副生成物も消費し、その結果シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位に有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールが形成されるステップ
を含む、実施形態７又は１５に記載の方法。

【０１０８】
実施形態１７．形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物を接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位を有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップが、
形成された２，６－ハロゲン化１－シリルエーテル置換ベンゼンとアルキルリチウム化合物を接触させて、シリルを２位又は６位に有するフェノールを形成するステップ、及び
シリルを２位又は６位に有するフェノールとジメチルホルムアミドを接触させて、シリル及びアセトアルデヒド基を２位及び６位を有し、４位が水素、アルキル又はアリール基で任意選択的に置換されていてよいフェノールを形成するステップ
を含む、実施形態７又は１５～１６のいずれか一形態に記載の方法。

【０１０９】
実施形態１８．ハロゲン化シリルが、アリール基、アルキル基、又は両方の１つ以上で三置換されている、実施形態７又は１５～１７のいずれか一形態に記載の方法。

【０１１０】
実施形態１９．ハロゲン化シリルが、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、又はそれらのいずれかの組合せの１つ以上を含む、実施形態７又は１５～１９のいずれか一形態に記載の方法。

【０１１１】
実施形態２０．形成された化合物と金属カルボニルを、化合物のうちの１種が形成されるような条件下で接触させるステップが、
形成された化合物、金属カルボニル、又は両方と極性リガンドを接触させ、その結果その化合物のうちの１種が形成されるステップ
を含む、実施形態１～１９のいずれか一形態に記載の方法。

【０１１２】
実施形態２１．アルキルリチウム化合物が、ｎ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、実施形態１～２０のいずれか一形態に記載の方法。

【０１１３】
実施形態２２．ハロゲン化剤が、臭素、Ｎ－ブロモスクシンイミド、ジブロモイソシアヌル酸、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、実施形態１～２１のいずれか

一形態に記載の方法。
【０１１４】
実施形態２３．金属カルボニルが、ＮａＣｏ（ＣＯ）$_4$、Co_2（ＣＯ）$_8$、ＨＣｏ（ＣＯ）$_4$、又はそれらのいずれかの組合せを含む、実施形態１～２２のいずれか一形態に記載の方法。
【０１１５】
実施形態２４．極性リガンドが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上を含む、実施形態１～２３のいずれか一形態に記載の方法。
【０１１６】
実施形態２５．メタル化剤が、（Ｅｔ）$_2$ＡｌＣｌ、（Ｅｔ）$_3$Ａｌ、$CrCl_2$、又はそれらのいずれかの組合せの１種以上である、実施形態１～２４のいずれか一形態に記載の方法。
【実施例】
【０１１７】
以下の実施例は、本発明を例示するために記載されており、その範囲を限定するものではない。すべての部及び百分率は、別段の指示がない限り重量による。
【０１１８】
ＮＭＲ分析は、Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｄｖａｎｃｅ　ＩＩＩ－ＨＤ分光計を４００．３ＭＨｚで作動させて実施される。試験する前に、試料をＴＨＦ－ｄ８に溶解する。
【０１１９】
再生触媒の触媒活性をトラッキングするインサイチューＦＴＩＲ分析は、反応器の底に直接添付されたシリコーンチップ付きセンチネルを装備したＭｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　ＲｅａｔＩＲ　４５ｍで実施される。
【０１２０】
図４は、は、ビピリジン又はフェナントロリンリガンドを含むルイス酸を有する単離されたカルボニル化触媒の１Ｈ　ＮＭＲスペクトルである。これは、Et_2AlClで金属化され、ＮａＣｏ（ＣＯ）$_4$と反応し、単離に成功した^{tbu}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_2$リガンドに由来の所望の触媒を示す。入口の像は、Et_2AlClで金属化された^{tbu}ｄｈｂｐｙ（Ｈ）$_2$リガンドの芳香族領域を考慮して拡大してされる。
【０１２１】
図５は、ピリジン又はフェナントロリンリガンドを含むルイス酸を有するカルボニル化触媒によるβ－プロピオラクトン（ＢＰＬ）形成のインサイチューモニタリングを示すＲｅａｃｔＩＲスペクトルである。カルボニル化触媒は、ＢＰＬ（上のライン）で良好な触媒活性を有し、エチレンオキシド（中間のライン）でいくらかの触媒活性を有し、無水コハク酸（下のライン）で最小活性を有することが示される。

【図面】

【図１】

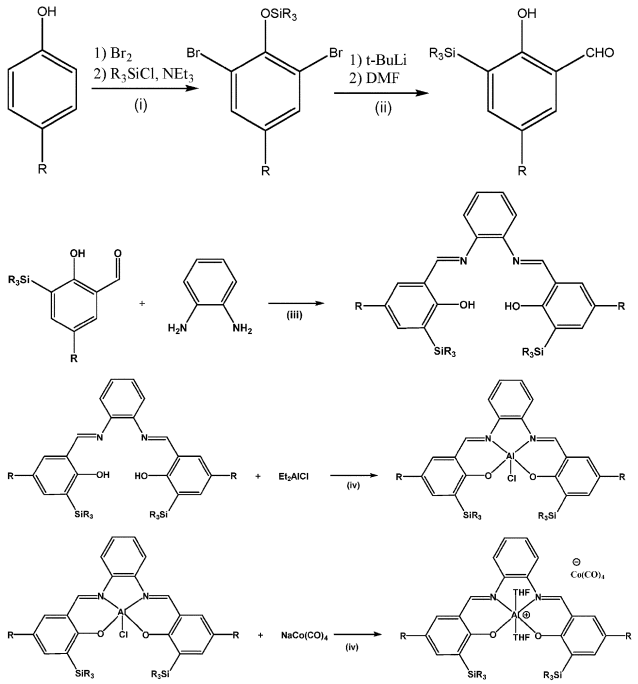


FIG. 1

【図２】

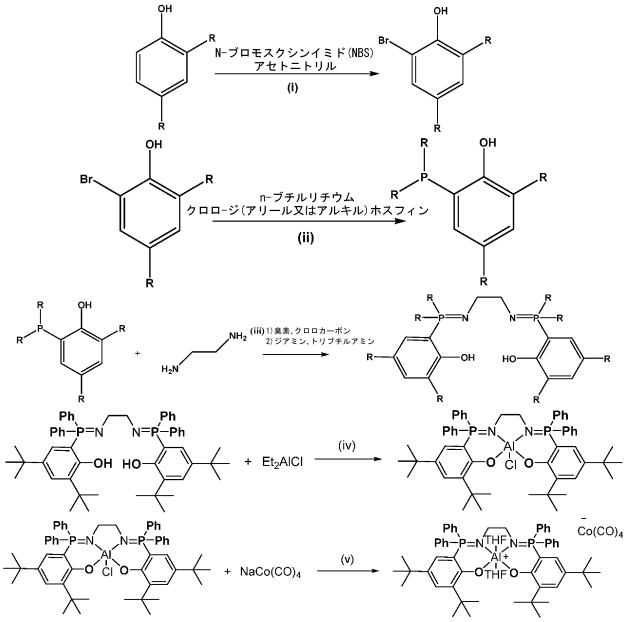


FIG. 2

【図３】

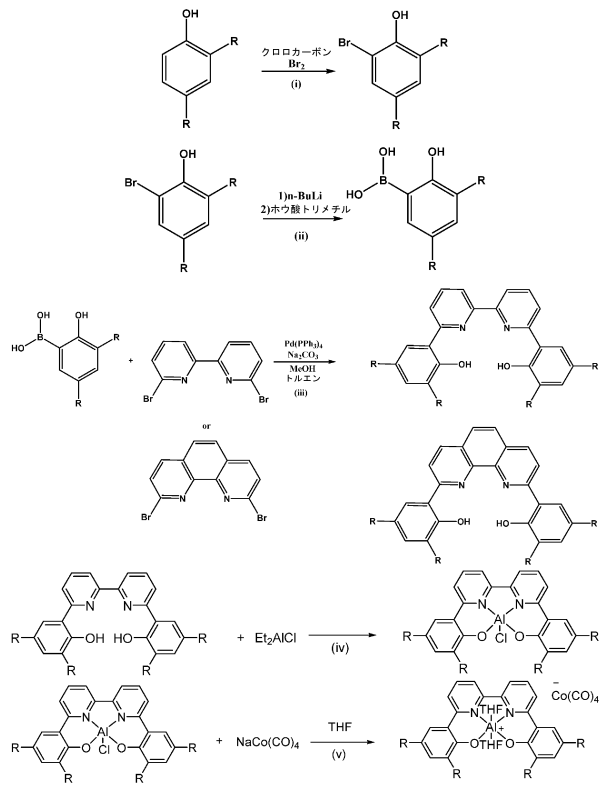


FIG. 3

【図４】

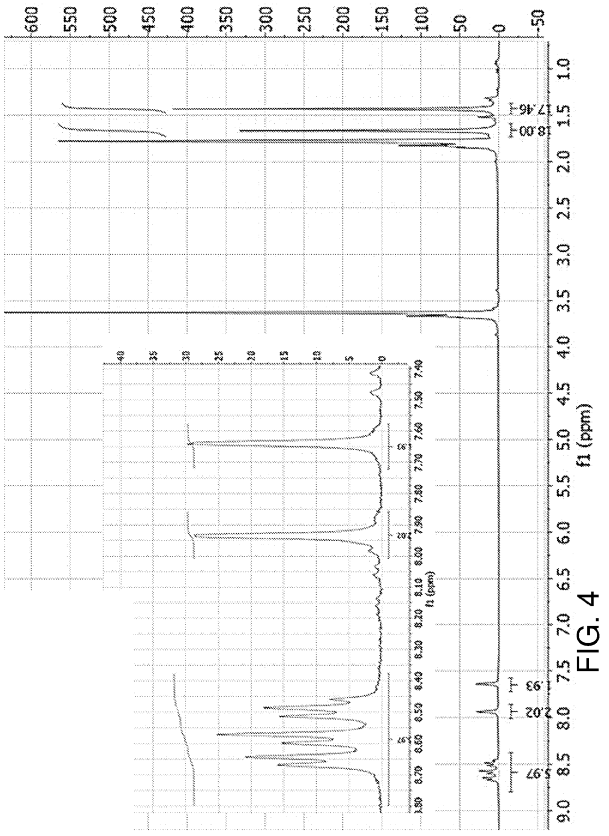


FIG. 4

【図５】

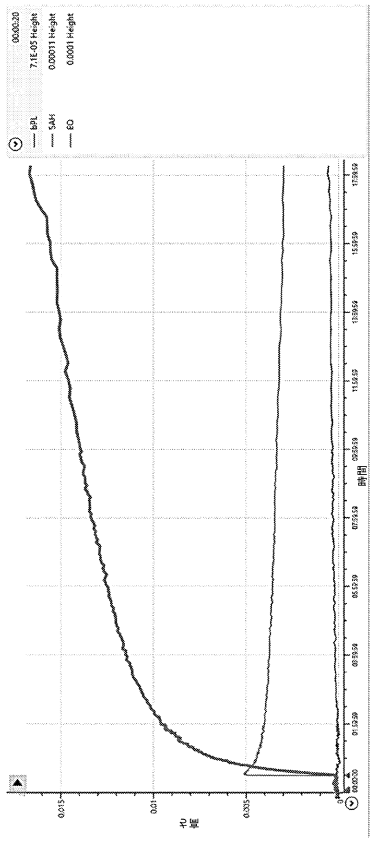

0.0020
7.1E-05 Height
0.0011 Height
0.0001 Height
bPI
SAH
EO
0.015
0.01
0.005
RU
時間

FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/022488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/00 B01J31/20 B01J31/22
ADD.

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)
B01J

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)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/050154 A2 (CORNELL RES FOUNDATION INC [US]) 19 June 2003 (2003-06-19) cited in the application Family member of US6852865, referred to by the applicant Formulae V, VII, X; claims 3,17,45,70,76,79; tables 1-3 -----	1-25
X	WO 2010/022388 A2 (NOVOMER INC [US]; ALLEN SCOTT D [US] ET AL.) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application Family member of US8633123, referred to by the applicant Tables and specific formulas; claims 81,83,87 ----- -/--	1-25

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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	Date of mailing of the international search report
13 July 2022	22/07/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Goss, Ilaria

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/022488

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 8 481 756 B1 (COATES GEOFFREY W [US] ET AL) 9 July 2013 (2013-07-09) cited in the application columns 12,13, lines 5-20 -----	1-25
X	CN 112 142 775 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD) 29 December 2020 (2020-12-29) Claims Formula I according to claim 1 -----	1,3
X	FENG MAOQI ET AL: "Synthesis and Reactivity of Nonbridged Metal-Metal Bonded Rhodium and Iridium Phenanthroline-Based N 2 O 2 Dimers", ORGANOMETALLICS, vol. 21, no. 13, 22 May 2002 (2002-05-22), pages 2743-2750, XP055941371, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om010903g the whole document figure 1 -----	1,3
X	MIYATA A ET AL: "Catalytic aerobic oxidation of diols under photo-irradiation: highly efficient synthesis of lactols", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM , NL, vol. 43, no. 19, 6 May 2002 (2002-05-06), pages 3481-3484, XP004349420, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00605-6 Two compounds protected by TPS (tris(1-methylethyl)silyl) and having CAS Rn 470464-92-7 and 470464-91-6; compounds 5, 6 -----	1-25
X	NORMAND ADRIEN T. ET AL: "Phosphasalen group IV metal complexes: synthesis, characterization and ring opening polymerization of lactide", DALTON TRANSACTIONS, vol. 49, no. 21, 1 January 2020 (2020-01-01), pages 6989-7004, XP055941925, Cambridge ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/D0DT00972E Scheme 2, scheme 3; table 1 the whole document -----	1-25

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/022488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03050154 A2	19-06-2003	AT 437854 T	15-08-2009
		AU 2002356929 A1	23-06-2003
		DK 1461315 T3	16-11-2009
		EP 1461315 A2	29-09-2004
		ES 2330930 T3	17-12-2009
		JP 5187929 B2	24-04-2013
		JP 2005511753 A	28-04-2005
		JP 2011074076 A	14-04-2011
		US 2003162961 A1	28-08-2003
		WO 03050154 A2	19-06-2003
WO 2010022388 A2	25-02-2010	BR PI0917785 A2	01-03-2016
		CN 102164987 A	24-08-2011
		CN 104888857 A	09-09-2015
		CN 109734893 A	10-05-2019
		CN 109734894 A	10-05-2019
		EP 2321364 A2	18-05-2011
		EP 2966108 A2	13-01-2016
		ES 2552721 T3	01-12-2015
		ES 2879498 T3	22-11-2021
		HK 1219287 A1	31-03-2017
		JP 5832288 B2	16-12-2015
		JP 6031145 B2	24-11-2016
		JP 2012500867 A	12-01-2012
		JP 2015129306 A	16-07-2015
		JP 2017031427 A	09-02-2017
		JP 2019203133 A	28-11-2019
		KR 20110079622 A	07-07-2011
		KR 20180011873 A	02-02-2018
		KR 20190026054 A	12-03-2019
		PL 2321364 T3	29-01-2016
		PL 2966108 T3	23-08-2021
		SG 193220 A1	30-09-2013
		SG 10201701421P A	27-04-2017
		US 2011152497 A1	23-06-2011
		US 2013144031 A1	06-06-2013
		US 2013144032 A1	06-06-2013
		US 2013144033 A1	06-06-2013
		US 2015252145 A1	10-09-2015
		US 2017183369 A1	29-06-2017
		US 2018179242 A1	28-06-2018
		WO 2010022388 A2	25-02-2010
US 8481756 B1	09-07-2013	US 8481756 B1	09-07-2013
		US 8921581 B1	30-12-2014
		US 9376413 B1	28-06-2016
CN 112142775 A	29-12-2020	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ド・２７５、ノボマー・インコーポレイテッド気付

(72)発明者　コーツ，ジェフリー・ダブリュ

アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４８８２、ランシング、レイク・フォレスト・ドライブ・４８

(72)発明者　フォークナー，キャサリン・エイ

アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター、ビュエル・ロード・２７５、ノボマー・インコーポレイテッド気付

Ｆターム（参考）　4H048　AA01 AA02 VA20 VA30 VA45 VA80 VB10

4H049　VN01 VP02 VQ43 VR24 VW01 VW02

4H050　AA01 AA02