

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成27年2月26日(2015.2.26)

【公表番号】特表2014-503356(P2014-503356A)

【公表日】平成26年2月13日(2014.2.13)

【年通号数】公開・登録公報2014-008

【出願番号】特願2013-549616(P2013-549616)

【国際特許分類】

B 01 J 31/22 (2006.01)

C 07 F 15/00 (2006.01)

【F I】

B 01 J 31/22 Z

C 07 F 15/00 C S P A

【手続補正書】

【提出日】平成27年1月7日(2015.1.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第8族遷移金属中心M、中性二電子供与性配位子L¹、及び二電子陰イオン性架橋部分Q^{*}を含み、M、L¹及びQ^{*}が、原子数5個、6個又は7個の環サイズを有するM-Q^{*}-L¹キレート配位子環構造を形成している、C-H活性化オレフィンメタセシス触媒化合物。

【請求項2】

式(I)の構造を有する、請求項1に記載の化合物。

(I) X¹(L³)_n(L²)_kL¹Q^{*}M=(C)_mCR¹R²

(式中、X¹は、任意の陰イオン性配位子であり、L¹、L²及びL³は、それぞれ独立に、任意の中性電子供与性配位子であり、n及びkは、それぞれ独立に、0又は1であり、mは、0、1又は2であり、Q^{*}は、L¹及びMに結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であり、Mは、第8族遷移金属であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基である。)

【請求項3】

式(II)の構造を有する化合物。

【化1】



(式中、

Mは、第8族遷移金属であり；

X¹は、任意の陰イオン性配位子であり；

L^1 は、中性二電子配位子であり；

L^2 は、中性二電子配位子であって、任意選択で R^2 に結合していてもよく；

L^3 は、中性電子供与性配位子であり；

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は官能基であり、 R^2 は、任意選択で R^1 及び / 又は L^2 に結合していてもよく；

Q^* は、 L^1 及び M に結合している二電子陰イオン性供与性架橋部分であって、 L^1 及び M と一緒に、1つ又は複数の環状基を形成することができ、 M 、 L^1 及び Q^* は、原子数5個、6個又は7個の環サイズを有する $M - Q^* - L^1$ キレート配位子環構造を形成しており；

n 及び k は、それぞれ独立に、0又は1であるが、 L^3 は存在してもしなくてもよく；

m は、0、1又は2である。)

【請求項4】

X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 及び R^2 のいずれか2つ以上が、一緒に、1つ又は複数の環状基を形成する、請求項3に記載の化合物。

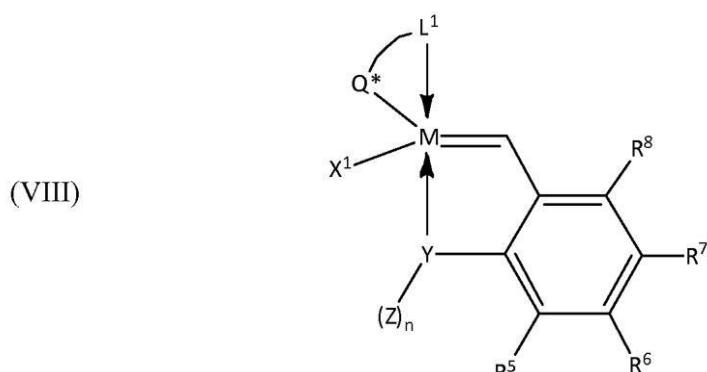
【請求項5】

X^1 、 Q^* 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 及び R^2 のいずれか1つ又は複数が、担体に付着している、請求項3又は請求項4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項6】

式(VIII)の構造を有する、請求項1から3までのいずれか一項に記載の化合物。

【化2】



(式中、

M 、 L^1 及び Q^* は、前に定義されている通りであり；

X^1 は、任意の陰イオン性配位子であり；

Y は、N、O、S 及び P から選択されるヘテロ原子であり；

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

n は、1又は2であるが、二価のヘテロ原子であるO又はSについては n が1であり、三価のヘテロ原子であるN又はPについては n が2であり；

Zは、水素、アルキル、アリール、官能化されたアルキル、又は官能化されたアリールから選択され、官能基（単数又は複数）は、それぞれ独立に、以下の基：アルコキシ、アリールオキシ、ハロゲン、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、ニトラート、シアノ、イソシアナート、ヒドロキシル、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、トリフルオロアミド、スルフィド、ジスルフィド、カルバマート、シラン、シロキサン、ホスフィン、ホスファート又はボラート；メチル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、ベンジル、フェニル及びトリメチルシリルの1つ又は複数であってもよい；且つ、X¹、Q^{*}、L¹、Y、Z、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸の任意の組合せ（単数）又は組合せ（複数）は、担体に結合していてもよい。）

【請求項7】

Mが、M-Q^{*}-L¹キレート配位子環構造においてQ^{*}の炭素原子に直接結合している、請求項1から6までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項8】

Mが、Ru又はOsである、請求項1から7までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項9】

X¹が、ハロゲン化物、ニトラート、アルキル、アリール、アルコキシ、アルキルカルボキシラート、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボキシラート、アシル、アシルオキシ、アルキルスルホナト、アリールスルホナト、アルキルスルファニル、アリールスルファニル、アルキルスルフィニル又はアリールスルフィニルから選択される、請求項1から8までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項10】

X¹が、カルボキシラート、ニトラート、フェノキシド、ハロゲン化物、スルホキシド又はニトリットから選択される、請求項1から8までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項11】

Q^{*}が、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、又は置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンから選択される、請求項1から10までのいずれか一項に記載の化合物。

【請求項12】

Q^{*}が、アルキレン、置換されたアルキレン、ヘテロ原子含有アルキレン、置換されたヘテロ原子含有アルキレン、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、ヘテロ原子含有シクロアルキレン、置換されたヘテロ原子含有シクロアルキレン、アリール、置換されたアリール、ヘテロ原子含有アリール、又は置換されたヘテロ原子含有アリールから選択される、請求項11に記載の化合物。

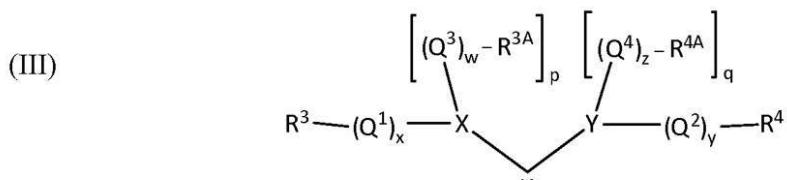
【請求項13】

Q^{*}が、シクロアルキレン、置換されたシクロアルキレン、アリール、又は置換されたアリールから選択される、請求項11に記載の化合物。

【請求項14】

L¹が、式（I I I）の構造を有するカルベン配位子である、請求項1から13までのいずれか一項に記載の化合物。

【化3】



（式中、

X及びYは、N、O、S及びPから選択されたヘテロ原子であり；

Q¹、Q²、Q³及びQ⁴は、それぞれ独立に、ヒドロカルビレン、置換されたヒドロ

カルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、及び置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビレンから選択され；

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

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

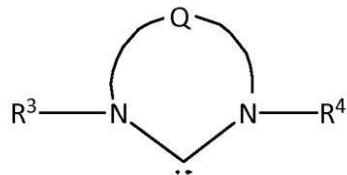
w、x、y及びzは、それぞれ独立に、0又は1である。)

【請求項15】

L^1 が式(V)の構造を有するカルベン配位子であるように、 R^{3A} 及び R^{4A} が結合して環状基を形成する、請求項14に記載の化合物。

【化4】

(V)



(式中、

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

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、又は置換されたヘテロ原子含有ヒドロカルビルから選択される。)

【請求項16】

R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、ヘテロ原子含有シクロアルキル、置換されたヘテロ原子含有シクロアルキル、アリール、置換されたアリール、ヘテロ原子含有アリール、又は置換されたヘテロ原子含有アリールから選択される、請求項14又は請求項15のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項17】

R^3 が、シクロアルキル又は置換されたシクロアルキル基であり、 R^4 が、置換されたアリール基である、請求項14又は請求項15のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項18】

R^3 が、アダマンチル若しくは置換されたアダマンチル基、又は置換されたC₃～C₁₂シクロアルキル基である、請求項17に記載の化合物。

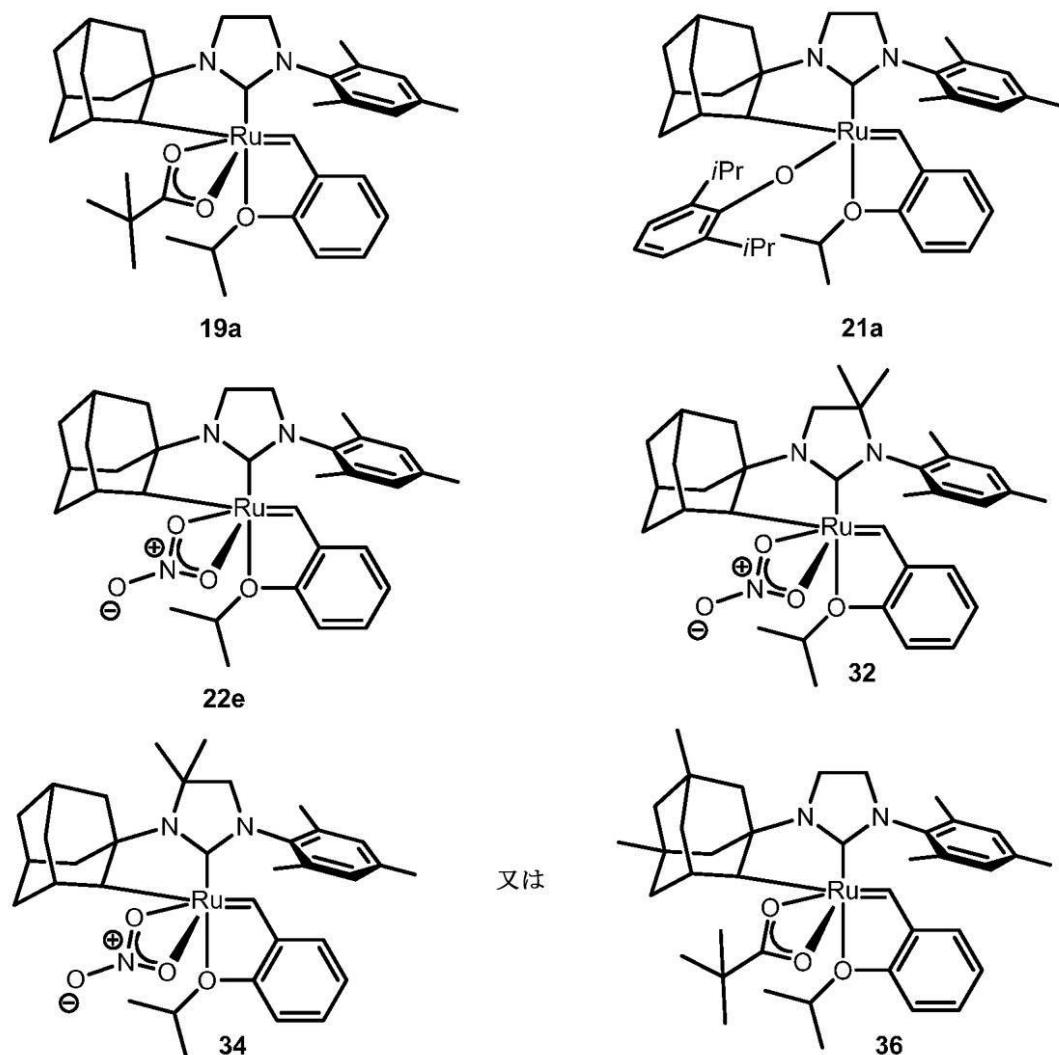
【請求項19】

R^4 が、双方のオルト環位が置換されている、置換されたアリール基である、請求項18に記載の化合物。

【請求項20】

以下から選択される、C-H活性化オレフィンメタセシス触媒化合物。

【化 5】



【請求項 2 1】

C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物を作製する方法であって、

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

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

原子数 5 個、6 個又は 7 個の環サイズを有する $M - Q^* - L^1$ キレート配位子環構造において M 及び L^1 が二電子陰イオン性架橋分子 Q^* によって一緒に結合されており、且つ X^2 陰イオン性配位子を含有する、C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物が生成されるように、 X^2 陰イオンを X^1 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で

接触させることを含む、上記方法。

【請求項 2 2】

M が、 $M - Q^* - L^1$ キレート配位子環構造において Q^* の炭素原子に直接結合される

、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

M¹ が、銀又はナトリウムである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

カルボキシラートが、式 (R)₃COOM¹ (式中、R は、独立して、水素、C₁ ~ C₁₂アルキル、置換されたC₁ ~ C₁₂アルキル、C₃ ~ C₁₂シクロアルキル、置換されたC₃ ~ C₁₂シクロアルキル、アリール、又は置換されたアリールから選択され、少なくとも 1 つの R は、水素ではない) のものである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

R が、独立して、水素、C₁ ~ C₁₂アルキル又はアリールから選択される、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

(R)₃ が、t - ブチル、PhMe₂C、Ph₂MeC 又は Ph₃C から選択される、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 7】

C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物を、

式 M²X³ (式中、M² は陽イオンであり、X³ は陰イオンである) の陰イオン性配位子交換化合物と、

C - H 活性化オレフィンメタセシス触媒化合物が、原子数 5 個、6 個又は 7 個の環サイズを有するM - Q^{*} - L¹ キレート配位子環構造、及び X³ 陰イオン性配位子を含有するように、X³ 陰イオンを X² 陰イオン性配位子と交換することを促進するのに有効な条件下で、

接触させることをさらに含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

M² が、水素、アンモニウム、銀、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、亜鉛又はタリウムから選択され、X³ が、ハロゲン、アルキル、アリール、カルボキシラート、アルコキシ、アリールオキシ、スルホナート、ホスファート又はニトаратから選択される、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

触媒化合物が、請求項 1 から 2 0 までのいずれか一項に記載の化合物である、請求項 2 1 から 2 7 までのいずれか一項に記載の方法。