

【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3部門第2区分

【発行日】平成30年10月18日(2018.10.18)

【公表番号】特表2017-533907(P2017-533907A)

【公表日】平成29年11月16日(2017.11.16)

【年通号数】公開・登録公報2017-044

【出願番号】特願2017-522393(P2017-522393)

【国際特許分類】

C 0 7 C 1/22 (2006.01)
 B 0 1 J 31/22 (2006.01)
 C 0 7 C 41/18 (2006.01)
 C 0 7 C 43/23 (2006.01)
 C 0 7 C 15/06 (2006.01)
 C 0 7 C 15/073 (2006.01)
 C 0 7 C 15/067 (2006.01)
 C 0 7 C 15/16 (2006.01)
 C 0 7 C 209/68 (2006.01)
 C 0 7 C 211/45 (2006.01)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 1/22
 B 0 1 J 31/22 Z
 C 0 7 C 41/18
 C 0 7 C 43/23 B
 C 0 7 C 15/06
 C 0 7 C 15/073
 C 0 7 C 15/067
 C 0 7 C 15/16
 C 0 7 C 209/68
 C 0 7 C 211/45
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成30年9月6日(2018.9.6)

【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】

C = O 結合を C - H 結合に変換する方法であって、

i) アルコールを提供し、C = O 結合を含む化合物へ前記アルコールを変換するステップであって、C = O を含む前記化合物はアルデヒドおよびケトンから選択され、C = O 結合を含む化合物への前記アルコールの前記変換は、

酸化剤および触媒を用いた酸化ステップであって、前記酸化剤は H₂O₂、O₂ および NaOCl から選択され、前記触媒は不均一系担持金属触媒、均一系有機金属錯体、無金属触媒(メディエータ)、および酵素(EC 1:10:3:2)から選択される酸化ステップを含む、変換するステップと、

i i) 前のステップからの C = O 結合を含む前記化合物を提供するステップと、

i i i) C = O 結合を含む前記化合物を、還元剤および触媒を含む溶媒中で還元するステップであって、前記触媒は不均一系金属触媒および均一系有機金属錯体から選択され、前記不均一系金属触媒はシリカ含有材料に不均一に担持された Pd (0) - ナノ触媒であり、前記 Pd (0) - ナノ触媒は Pd (0) - AmP - シリカ担持体であり、前記均一系有機金属錯体は Pd、Ir、Ru、Ni、Co、Cu 錯体を含む、還元するステップと、
を含む、方法。

【請求項 2】

前記触媒は、Pd (0) - AmP - MCF および Pd (0) - AmP - CPG から選択される Pd - 触媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒は再利用可能である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記還元剤はギ酸アンモニウムおよび H₂ ガスであり、前記溶媒は好ましくはトルエンである、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記還元は、20 - 80 の温度において、好ましくは周囲温度または 80 において実行される、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルコールはステップ i) においてアルデヒドに変換され、アルデヒドへの前記アルコールの前記変換は、NaOCl、TEMPO ((2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - イル) オキシル)、NaOH、KBr および O₂ の存在下で行われる、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ i) は、

(a) 前記アルコールおよび TEMPO を含む溶液に対して KBr の溶液を添加するステップであって、好ましくは、KBr は水溶液中に存在し、TEMPO は CH₂Cl₂ 中に存在する、添加するステップと、

(b) 混合物を、好ましくは 0 において攪拌するステップと、

(c) 前記混合物に対して NaOCl 溶液を添加するステップであって、好ましくは前記 NaOCl 溶液が pH 9 を有する、添加するステップと、

(d) O₂ の存在下で前記混合物に対して NaOH を添加するステップと、

(e) 好ましくは 0 において、より好ましくは 0 において 3 時間、前記混合物を攪拌するステップと、

を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アルコールはステップ i) においてケトンに変換され、ケトンへの前記アルコールの前記変換は、O₂、TEMPO、HNO₃、および HCl の存在下で行われる、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ i) は、

i . O₂ の存在下で前記アルコールに対して TEMPO を添加するステップと、

i i . HNO₃ がアセトニトリル中に存在する混合物を添加するステップと、

i i i . HCl がアセトニトリル中に存在する混合物を添加するステップ、好ましくは、水およびアセトニトリルもまた添加するステップと、

i v . 任意で前記混合物を加熱するステップと、

を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アルコールはジオールであり、前記ジオールは、ステップ i) においてアルドールに変換され、次いで、自発的な触媒レトロアルドール反応を経て対応するアルデヒド部分

となり、前記アルデヒドの前記 C = O 結合が、続いて、ステップ i i i) において C - H 結合へ還元される、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記ジオールはリグニンおよびその誘導体から選択され、好ましくは、前記アルコールは、 - O - 4 アリールエーテル結合を含むベンジル型アルコール、アリル型アルコール、または脂肪族アルコールを含むリグニンであり、より好ましくは、前記リグニンは磨砕リグニン、セルロース分解性リグニン、パルプ化プロセスからのオルガノソルブリグニンおよび工業リグニンから選択される、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

i . リグニンを提供し、前記リグニンを酸化してアルデヒド基を含むポリマにするステップと、

i i . 前のステップにおいて提供された、アルデヒド基を含む前記ポリマを、続いて、自発的な触媒レトロアルドール反応を経て解重合に至らせるステップと、

i i i . 前記アルデヒド基を還元するステップと、

を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記アルコールは第一級アルコールであり、前記第一級アルコールはステップ i) においてアルデヒドに変換され、前記アルデヒドの前記 C = O 結合は、続いて、C - H 結合へ還元される、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記アルコールは、バニリルアルコール、ヒドロキシベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、およびエトキシベンジルアルコールから選択され、バニリルアルコール、ヒドロキシベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、およびエトキシベンジルアルコールは、ステップ i) において、それぞれの対応するアルデヒドに変換され、前記アルデヒドの前記 C = O 結合が、続いて、C - H 結合へ還元される、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記アルコールは第二級アルコールであり、前記第二級アルコールはステップ i) においてケトンに変換され、前記ケトンの前記 C = O 結合は、続いて、C - H 結合へ還元される、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

C - O 結合または C = O 結合を C - H 結合に変換する方法であって、

i) C - O 結合または C = O 結合を含む化合物を提供するステップであって、前記化合物は、アルデヒド、ケトン、アルコール、アルドール、水酸基に対してベータ位のエーテル結合を有する化合物、または、カルボニル基に対してアルファ位のエーテル結合を有する化合物から選択される、提供するステップと、

i i) 前記 C - O 結合または C = O 結合を、還元剤および触媒を含む溶媒中で C - H 結合へ還元するステップであって、前記触媒は不均一系金属触媒および均一系有機金属錯体から選択され、前記不均一系金属触媒はシリカ含有材料に不均一に担持された P d (0) - ナノ触媒であり、前記 P d (0) - ナノ触媒は P d (0) - A m P - シリカ担持体であり、前記均一系有機金属錯体は P d 、 I r 、 R u 、 N i 、 C o , C u 錯体を含む、還元するステップと、

を含み、

アルコールを提供し、次いで、C = O 結合を含む化合物へと前記アルコールを変換する任意のステップが、ステップ i) の前に提供される、方法。

【請求項 1 7】

前記触媒は、P d (0) - A m P - M C F および P d (0) - A m P - C P G から選択される P d - 触媒である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記触媒は再利用可能である、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 19】

前記還元剤は、水素、ギ酸、およびギ酸アンモニウムから選択される、請求項 16 から請求項 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

C - O 結合を含む前記化合物がアルコールである場合、前記還元剤はギ酸アンモニウムおよびギ酸である、請求項 16 から請求項 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記ギ酸アンモニウムおよびギ酸は、

前記アルコールに対して、それぞれ、0.25 および 6.6 の比率で添加される、または、

前記アルコールに対して、それぞれ、0.25 および 3.3 の比率で添加される、請求項 19 または請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記溶媒は、エタノールおよび水の少なくとも一方、好ましくはエタノールと水の混合物であり、より好ましくは、エタノールと水の前記混合物が、4 : 1 のエタノール : 水の比率を有する、請求項 20 または請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

C = O 結合を含む前記化合物がアルデヒド、ケトン、アルドール、水酸基に対してベータ位のエーテル結合を有する化合物、または、カルボニル基に対してアルファ位のエーテル結合を有する化合物である場合、前記還元剤はギ酸アンモニウムおよび H₂ ガスであり、前記溶媒は好ましくはトルエンである、請求項 16 から請求項 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

前記還元は、20 - 80 の温度において、好ましくは周囲温度または 80 において、最も好ましくは周囲温度において実行される、請求項 16 から請求項 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

アルコールを提供し、次いで、C = O 結合を含む化合物へ前記アルコールを変換するステップが、ステップ i) の前に提供され、前記アルコールは、好ましくは、ジオール、第一級アルコールおよび第二級アルコールから選択される、請求項 16 から請求項 23 のいずれか 1 項に記載の方法。