(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7569618号
(P7569618)

(45)発行日　令和6年10月18日(2024.10.18)

(24)登録日　令和6年10月9日(2024.10.9)

(51)国際特許分類			FI		
C07F 15/00	*(2006.01)*		C07F	15/00	BCSP
B01J 31/22	*(2006.01)*		C07F	15/00	C
B01J 31/24	*(2006.01)*		B01J	31/22	Z
C07F 15/06	*(2006.01)*		B01J	31/24	Z
			C07F	15/06	

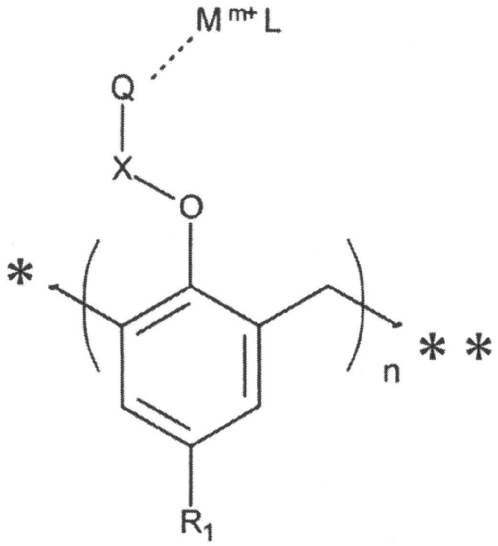
請求項の数　17　（全69頁）

(21)出願番号　特願2019-546086(P2019-546086)
(86)(22)出願日　平成29年10月27日(2017.10.27)
(65)公表番号　特表2019-535817(P2019-535817A)
(43)公表日　令和1年12月12日(2019.12.12)
(86)国際出願番号　PCT/FR2017/052980
(87)国際公開番号　WO2018/078304
(87)国際公開日　平成30年5月3日(2018.5.3)
審査請求日　令和2年10月15日(2020.10.15)
審判番号　不服2022-17352(P2022-17352/J1)
審判請求日　令和4年10月28日(2022.10.28)
(31)優先権主張番号　16/60471
(32)優先日　平成28年10月27日(2016.10.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
最終頁に続く

(73)特許権者　520179305
ユニヴェルシテ パリ－サクレー
ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＥ ＰＡＲＩＳ－ＳＡＣＬＡＹ
フランス国、９１１９０ ジフ－シュル－イヴェット、リュ・ジョリオ・キュリー ３、バティマン・ブレゲ
(73)特許権者　506316557
サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェルシュ シアンティフィック
フランス国 ７５７９４ パリ セデックス １６、リュ ミシェル－アンジュ、３
(74)代理人　100103034
弁理士　野河 信久
(74)代理人　100159385
最終頁に続く

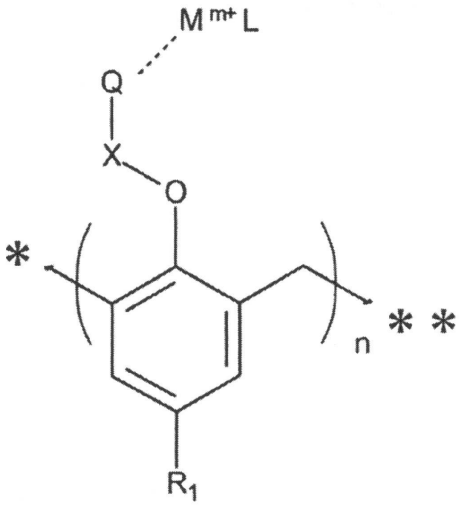
(54)【発明の名称】　環状担持触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（ＩＣ）の化合物：
【化１】



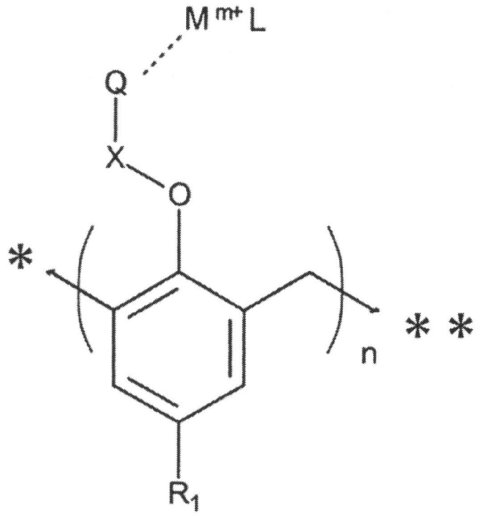
(IC)

(IC)
（式中：
＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、
ｎは、７～２０の整数を表し、
Ｘは、３～８個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキルから選択され、
R_1は、１～８個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～８個の炭素原子を含むＯ－線状または分岐状アルキル、またはＯ－アリール又はＯ－アルキルアリール（前記アルキルは１～３個の炭素原子の直鎖状または分岐状アルキルである）を表し、
M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスター（ｍは０、１、２、３、４または５）であり、Ｍは遷移金属ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族であり、
Ｌは、前記金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなり、
基Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、Ｎ－複素環カルベン、及びサレン配位子からなる群から選択される）。
【請求項２】
請求項１に記載の以下の一般式（ＩＣ）の化合物：
【化２】



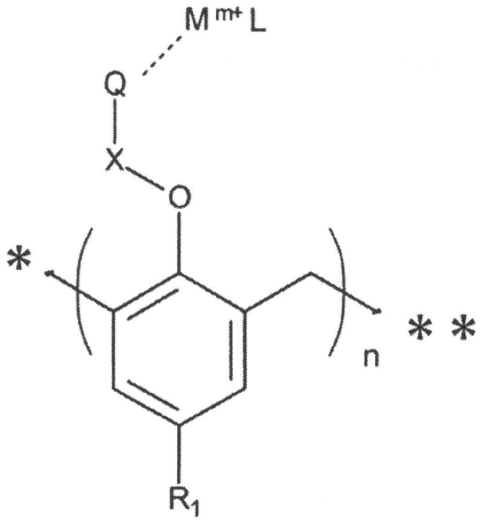
（式中：
＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、
ｎ、Ｘ、M^{m+}、R_1及びＬは請求項１で定義した通りであり、
Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、Ｎ－複素環カルベンからなる群から選択される）。
【請求項３】
前記Ｑが、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンからなる群から選択される、請求項２に記載の以下の一般式（ＩＣ）の化合物。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の式（ＩＣ）の化合物（式中、前記基R_1は、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジル及びＯ－アルキルから選択される）。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の式（ＩＣ）の化合物（式中、ｎ＝８または１６である）。
【請求項６】
請求項１又は２に記載の式（ＩＣ）の化合物

（式中、
Ｘは、３～６個の炭素原子を有する線状アルキルであり、
基Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトならびにＮ－複素環カルベンからなる群から選択される、
$Ｒ_{1}$は、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジルまたはＯ－アルキルを表し、
$Ｍ^{ｍ＋}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスター（ｍは０、１、２、３、４または５）であり、Ｍは遷移金属ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族であり、
Ｌは、前記金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなる）。
【請求項７】
請求項１又は２に記載の式（ＩＣ）の化合物：
【化３】



（式中：
＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、
ｎ、Ｘ、$Ｒ_{1}$は請求項１で定義した通りであり、
Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、Ｎ－複素環カルベンからなる群から選択され、
$Ｍ^{ｍ＋}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスター（ｍは０、１、２、３、４または５）であり、Ｍは遷移金属ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族であり、
Ｌは、前記金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなる）。
【請求項８】
前記Ｑが、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンからなる群から選択される、請求項７に記載の以下の一般式（ＩＣ）の化合物。
【請求項９】
前記$Ｍ^{ｍ＋}$が、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｃｕ、ＣｏおよびＰｔからなる群から選択される、請求項７又は８に記載の式（ＩＣ）の化合物。
【請求項１０】
請求項１に記載の式（ＩＣ）の化合物：

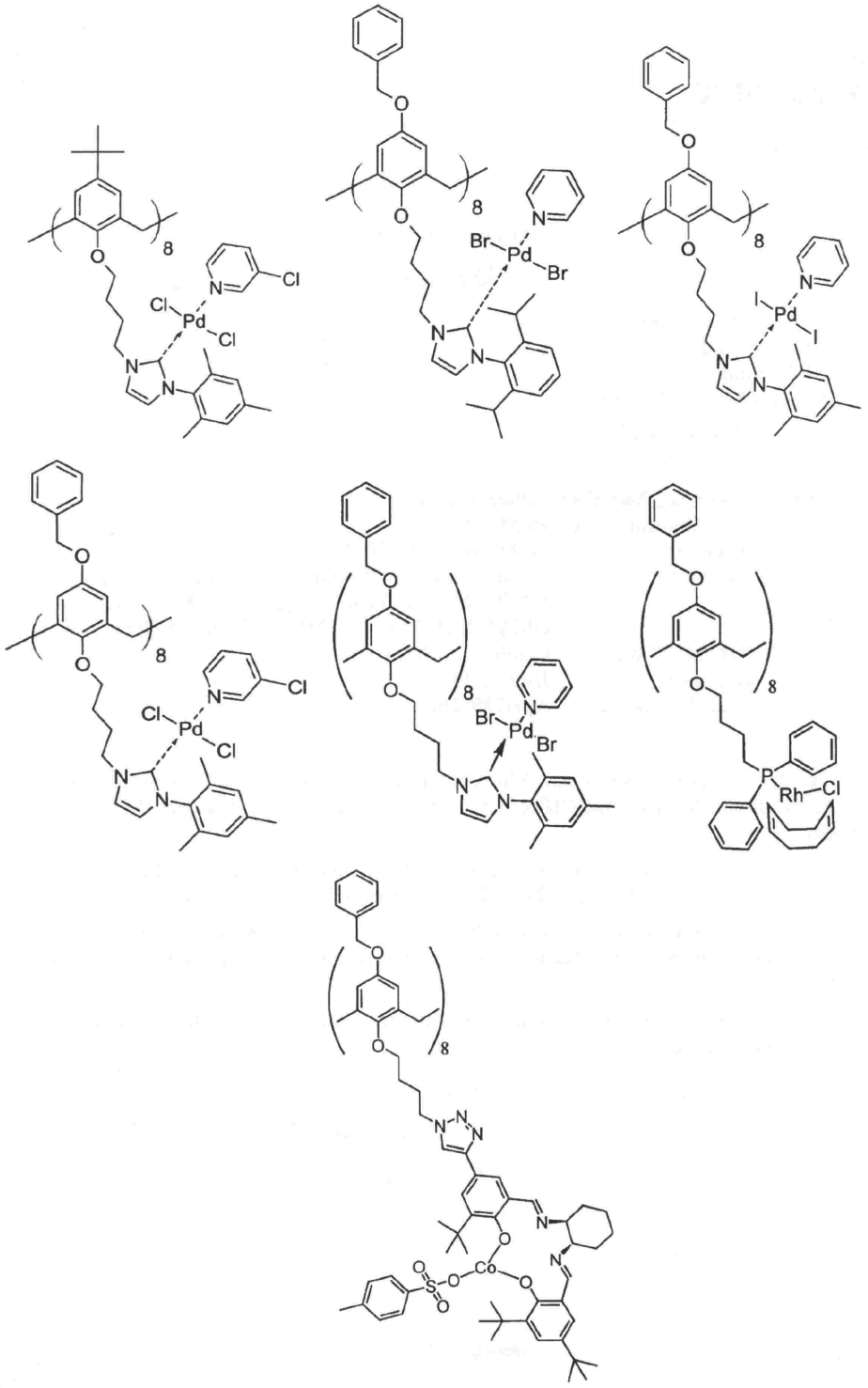
【化４】



（式中：
＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、
ｎ、Ｘ、Ｍ$^{m+}$、Ｒ$_1$、及びＬは請求項１で定義したとおりであり、
基Ｑはサレン配位子から選択される）。

【請求項１１】

【化５】



から選択される請求項１に記載の式（ＩＣ）の化合物。

【請求項１２】

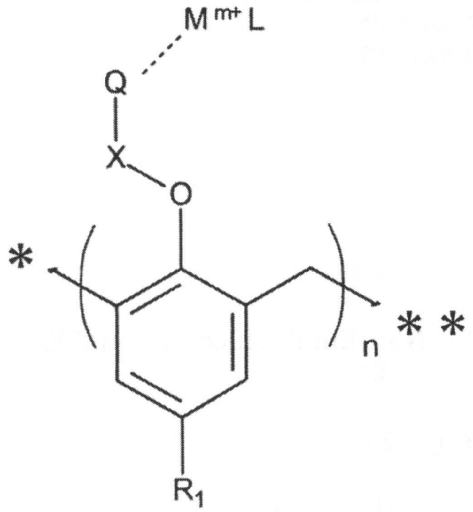
還元反応、酸化反応、炭素－炭素結合形成反応、炭素－ヘテロ原子結合形成反応、ＣＯの存在下でのカルボニル化反応、CO_2の存在下での気相カルボキシル化反応、及び不斉触媒反応からなる群から選択される反応における触媒としての請求項１～１１のいずれか１項に記載の式（ＩＣ）の化合物の使用。

【請求項１３】

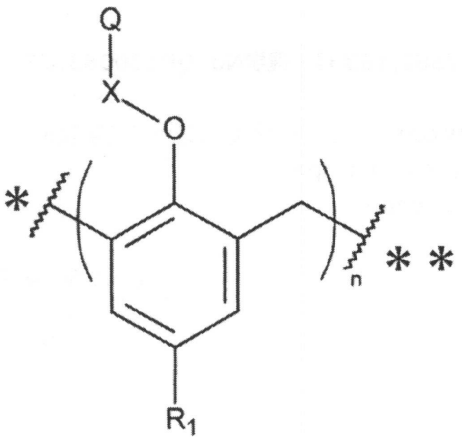
カルボニル、アルケン、アルキンまたはアレーンの水素化、

スズキ、ヘック、スティル、クマダ及びソノガシラ反応、

炭素－窒素結合形成、炭素－酸素結合形成、炭素－リン結合形成、及び炭素－硫黄結合形成、
フィッシャー・トロプシュ、
エポキシド開環反応及び
Ｃ－Ｃ又はＣ－Ｘ結合形成を可能とする不斉触媒反応
からなる群から選択される反応における触媒としての請求項１～１１のいずれか１項に記載の式（ＩＣ）の化合物の請求項１２に記載の使用。
【請求項１４】
式（ＩＣ）の化合物：
【化６】



（式中：＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、
ｎ、Ｘ、Ｌ、M^{m+}及びR_1は請求項１で定義した通りであり、
基Ｑはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、Ｎ－複素環カルベンからなる群から選択される）を調製するための方法であって、
式（ＩＡ）の化合物：
【化７】



（ＩＡ）

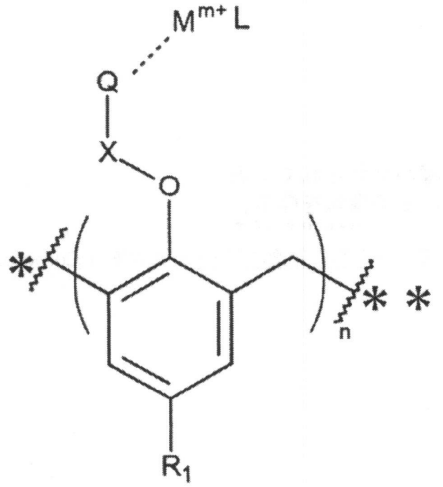
（＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、ｎ、Ｘ及びR_1は請求項１で定義した通りであり、前記化合物（ＩＡ）は、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、Ｎ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを有する）を、
式（Ｌ’）M^{m+}の金属錯体又は金属M^{m+}（M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍ

の複数の金属を含む金属クラスター（ｍは０、１、２、３、４または５）であり、Ｍは遷移金属ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族であり、Ｌ’は、前記金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）と接触させる工程を含む、前記方法。

【請求項１５】

式（ＩＣ）の化合物：

【化８】



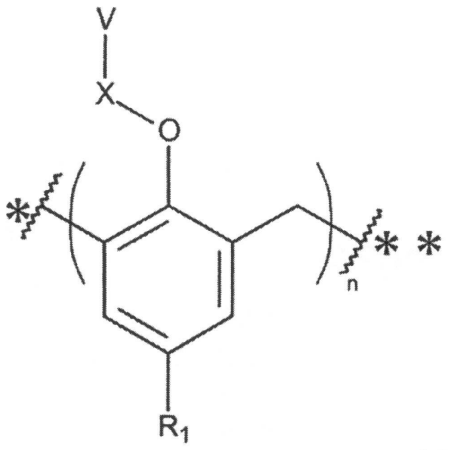
（ＩＣ）

（式中：＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、

ｎ、Ｘ、Ｌ、M^{m+}及びR_1は請求項１で定義した通りであり、Ｑはサレン配位子からなる群から選択される）を調製するための方法であって、

式（ＩＩ）の化合物：

【化９】



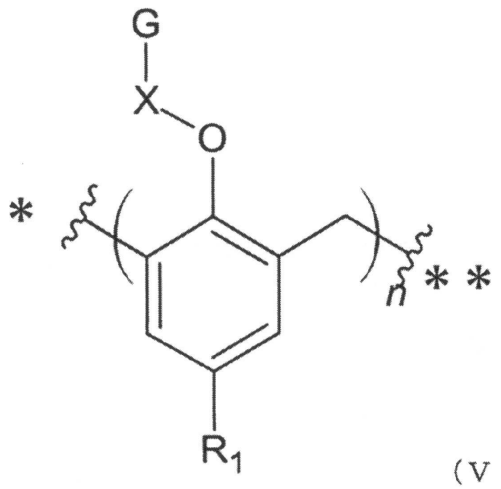
（ＩＩ）

（式中：＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、

Ｖは、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、OSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3からなる群から選択される脱離基を表す)を、アジ化ナトリウムと接触させて、

式（ＶＩＩＩ）の化合物：

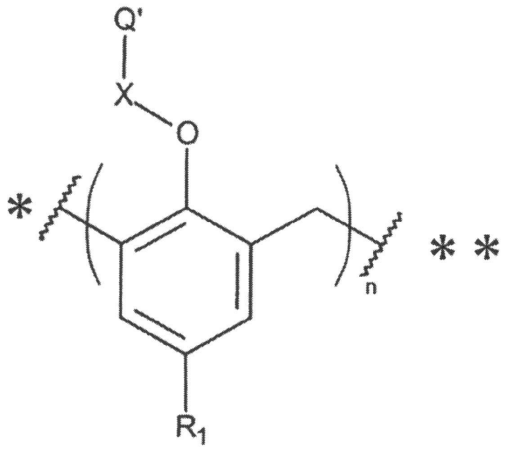
【化１０】



（ＶＩＩＩ）

（式中：＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、ＧはＮ$_3$基を表す）を得る工程を含み、
式（ＶＩＩＩ）の前記化合物を３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－５－エチニル－２－ヒドロキシベンズアルデヒドと接触させて、式（ＩＢ）の化合物

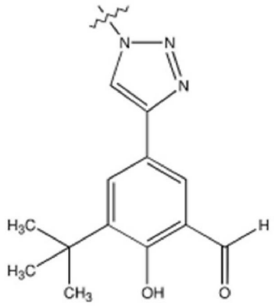
【化１１】



（ＩＢ）

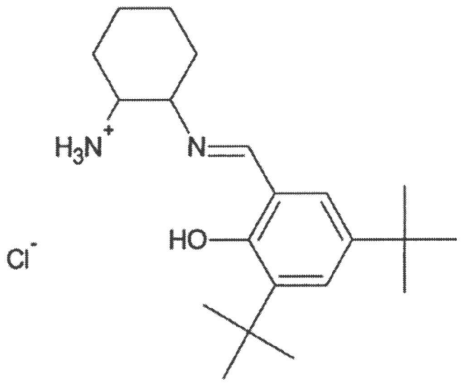
(式中、＊と＊＊は結合して環状化合物を形成し、Ｑ’は下記の式：

【化１２】



で表される基である)
を得る工程を含み、
次いで、式（ＩＢ）の前記化合物を、式（ＶＩＩ）の化合物

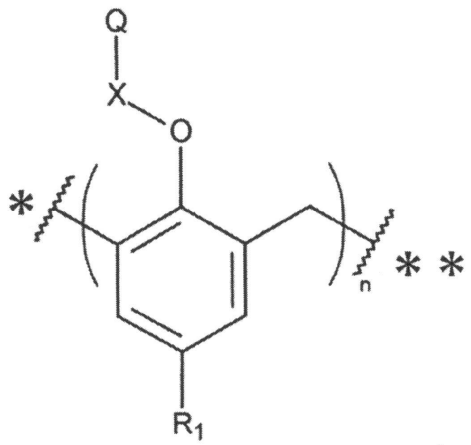
【化１３】



（ＶＩＩ）

と接触させて式（ＩＡ）の化合物

【化１４】



（ＩＡ）

(式中、＊と＊＊は結合して環状化合物を形成する)

を得る工程を含み、

式（ＩＡ）の前記化合物を、

式ＬＭ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ、Ｌ及びｍは請求項１で定義した通りである）と、酢酸コバルト、パラ－トルエンスルホン酸の存在下で接触させて、式（ＩＣ）の前記化合物を得る工程を含む、式（ＩＣ）の化合物を調製するための方法。

【請求項１６】

式（ＩＣ）の前記化合物が不均一系触媒として使用される、請求項１２又は１３に記載の使用。

【請求項１７】

前記触媒の金属の浸出率が、この触媒中の金属含有量の総重量の１０％未満である、請求項１２、１３及び１６のいずれか１項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、カリックスアレーンをベースとする配位子、そのような配位子を含む金属錯体及び均一系または不均一系触媒としてのそれらの使用に関する。

【０００２】

金属触媒作用は、しかしながら、所定の反応を加速させるかまたは可能にし、従来の有

機合成経路（時に多くの工程数を必要とする）よりもはるかに低い製造コストで多数の化合物を利用可能にする方法を示す。

【０００３】

ヒト用途の製品、特に医薬用途の製品中の残留金属に関する要件は、現在、そのような製品の製造における金属不活性化剤の使用にとって障害となる。例えば、クラス１Ａ及び１Ｂの遷移金属の残留率は、経口投与については１０ｐｐｍ未満でなければならず、非経口投与については１ｐｐｍ未満でなければならない。

【０００４】

費用のかかる及び／または面倒な精製工程を必要とせずに最終生成物中の金属の量を減少させるために様々な方法が提案されてきた。

【０００５】

これらの方法の中で、不均一系触媒作用が最も重要な方法である。しかしながら、不均一系触媒の欠点は、類似の均一系触媒と比較してそれら性能が劣ることである。逆に、均一系触媒であって、それらが関与した反応の後の単純な濾過によって（または沈殿工程の後または限外濾過によって）最終生成物から分離され得る均一系触媒の使用は、探求された代替法である。これらの２つの経路に共通しているのは、配位子の脱錯化による溶液中の金属の浸出、ひいては最終生成物中のその存在である。

【０００６】

本発明の目的は、既存の触媒と比較して高い触媒活性を有する触媒である。

【０００７】

本発明の別の目的は、均一系触媒としてまたは不均一系触媒の容易に分離可能な生成物として使用することが可能な触媒である。

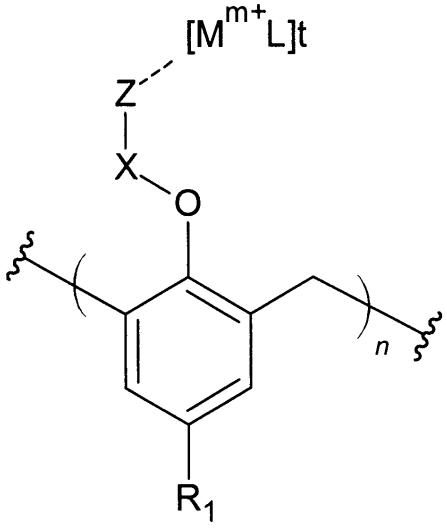
【０００８】

本発明のなお更なる目的は、触媒であって、それが関与する反応中の金属の浸出を大きく減少させることが可能であり、かつ非常に少量の、特に１００ｐｐｍ未満の、または更に１０もしくは５ｐｐｍ未満の金属を含有する最終生成物を得ることが可能な触媒である。

【０００９】

本発明は、一般式（Ｉ）の化合物：

【化１】



（Ｉ）

（式中：

ｎは、７～２０または２０を超える、特に２１～２２０の整数を表し、

Ｘは、１～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～５個の単位を含むポリエチレングリコールまたはエチレングリコール（０～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル）－アリールであり、そのアリールは特にフェニル及びナフチルから選

択され、
R_1は、１～８個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～８個の炭素原子を含むＯ－線状または分岐状アルキルまたはＯ－（０～３個の炭素原子の直鎖状または分岐状アルキル）－アリールを表し、
M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、
Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなり、前記化合物は、式（ＩＡ）（式中、ｔは０であり、Ｚはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くホスホナイト及びホスフィナイトなどのリン配位子、１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベン、またはサレン配位子からなる群から選択される基Ｑを表す）を有し、前記化合物は、式（ＩＢ）（式中、ｔは０であり、Ｚは１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体、またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィド、またはサレン配位子前駆体、特にサリチルアルデヒドの誘導体からなる群から選択される基Ｑの前駆体である基Ｑ’を表す）を有し、前記化合物は、式（ＩＣ）（式中、ｔは１であり、Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベン、またはサレン配位子からなる群から選択される基Ｑを表す）を有する）に関する。

【００１０】

本発明の意味の範囲内で、「１～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル」という用語は、１～１０個の炭素原子を含む、飽和、線状または分岐状の非環式炭素鎖である。これはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル及びデシルである。プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル及びデシルの定義は全ての可能性のある異性体を含む。例えば、ブチルという用語は、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル及びｔｅｒｔ－ブチルを含む。アルキル鎖中の１つ以上の水素原子がフッ素原子またはCF_3基で置換され得る。

【００１１】

本発明の意味の範囲内で、「エチレングリコール単位」という用語は、式－CH_2－CH_2－Ｏの基である。それ故、１～５個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコールは、式－（CH_2－CH_2）$_n$－CH_3（式中、ｎは１～５である）の鎖である。

【００１２】

本発明の意味の範囲内で、「アリール」という用語は、それ自体がもう一つの飽和、不飽和または芳香族と縮合していてもよい５～６個の炭素原子を含む芳香族単環である。アリールという用語には、限定されないが、１つ以上の水素原子がアルキル、ハロゲン、アルキル、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アミド、ニトロ、シアノ、トリフルオロメチル、カルボン酸またはカルボン酸エステル及びナフチルから独立して選択される基で置き換えられたフェニル及びその誘導体が含まれる。置換アリールの例には、限定されないが、２－、３－または４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル、２－、３－または４－シアノフェニル、２－、３－または４－ニトロフェニル、２－、３－または４－フルオロ－、クロロ－、ブロモ－またはヨード－フェニル、２－、３－または４－メトキシフェニルが含まれる。

【００１３】

本発明の意味の範囲内で、表現（１～１０個の炭素原子を含有する直鎖状または分岐状アルキル）－アリールは、アリールに連結した上述したような１～１０個の炭素原子を含む、飽和、線状または分岐状の非環式炭素鎖を含む基である。１～１０個の炭素原子を含

む線状または分枝状アルキル）－アリールの例には、ベンジル及びホモベンジル基が含まれる。

【００１４】

本発明の目的のため、「M^{m+}」は、酸化状態０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３の金属原子を表す。前記金属原子は、安定で中性な種を得るために必要に応じて配位子として連結される。例えば、金属が酸化状態２のパラジウムである場合、それは２つの塩素イオン、本発明による化合物のＱ部分及びピリジンまたはその誘導体の１つなどの別の配位子Ｌに連結され得る。金属Ｍが結合する配位子の性質は、金属前駆体及び金属錯体の調製に使用される条件に応じて変化する。金属Ｍはまた、金属クラスターまたはクラスターの一部であり得る。そのような凝集体の例には、金属カルボニル凝集体、特にトリルテニウムドデカカルボニル$Ru_3(CO)_{12}$が含まれる。

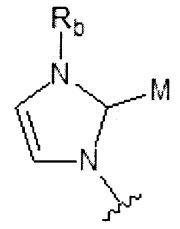
【００１５】

Ｎ－複素環カルベンは当業者によく知られており、雑誌の記事及び書籍の主題とされてきた。我々は、特にＮ－複素環カルベンに関して、書籍Ｎ－Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｉｃ ｃａｒｂｅｎｅｓ：Ｅｆｆｅｃｔｉｖｅ Ｔｏｏｌｓ ｆｏｒ Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ（Ｓｔｅｖｅｎ Ｐ．Ｎｏｌａｎ Ｅｄｉｔｏｒ；ＩＳＢＮ：９７８－３－５２７－３３４９０－２）に言及し得る。

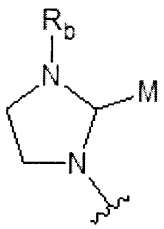
【００１６】

Ｎ－複素環カルベンは以下の一般式を有する（Ｍはそれらが結合している金属を表す）：

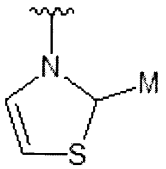
【化２】



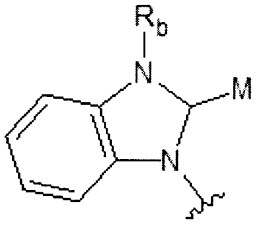
イミダゾリリデン



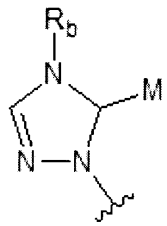
イミダゾリニリデン



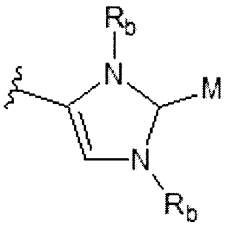
チアゾリリデン



ベンズイミダゾリリデン



トリアゾリリデン



イミダゾリデン

（式中：
R_bは、
・ｉ－プロピル及びアダマンチルなどのアルキル、
・式CH_2-COOR_c（式中、R_cはアルキルまたはアリールである）の基、
・特に１つ以上のアルキル、特にメチルまたはｉ－プロピル、１つ以上のアルコキシ、特にメトキシで任意に置換されたフェニルなどのアリール、
・ピリジル、フリル、ピロリル及びインドリルなどのヘテロアリール
から選択されるがこれらに限定されない）。

【００１７】

本発明の意味の範囲内で、「ホスフィン」という用語は、リン原子によってカリックス［ｎ］アレーンの残部に結合した式PR_2の化合物である。限定されないが、基Ｒとして：
・メチル、エチル、プロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、オクチル、シクロヘキシル、ア

ダマンチルなどのアルキル、
・特に１つ以上のアルキル、特にメチル、１つ以上のアルコキシ、特にメトキシで任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチルなどのアリール、
・ピリジル、フリル、ピロリル及びインドリルなどのヘテロアリールが含まれ、または
・２つのＲ基は一緒に炭素環を形成し得る。

【００１８】

ホスフィンの多くの例が先行技術において知られており、対応する配位子は本出願の教示から当業者によって導入され得る。

【００１９】

より有利には、ホスフィンは、ジシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィン及びジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィンからなる群から選択される。

【００２０】

本発明の意味の範囲内で、「ホスホナイト」という用語は、式Ｐ（ＯＲ）$_2$（式中、Ｒは上記のホスフィンについて定義した通りである）の化合物である。

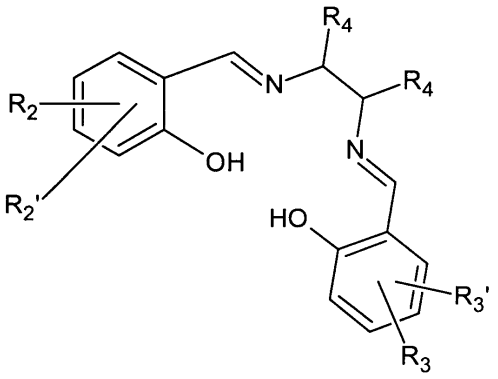
【００２１】

本発明の意味の範囲内で、「ホスフィナイト」という用語は、式ＰＲ$_a$（ＯＲ）（式中、Ｒ$_a$及びＲは、互いに独立して、上記のホスフィンについて定義した通りである）の化合物である。

【００２２】

本発明の意味の範囲内で、「サレン配位子」という用語は、式

【化３】



（式中：
基Ｒ$_2$、Ｒ$_2$’、Ｒ$_3$、Ｒ$_3$’及びＲ$_4$は：
・メチル、エチル、プロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、オクチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどのアルキル、
・特に１つ以上のアルキル、特にメチル、１つ以上のアルコキシ、特にメトキシで任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチルなどのアリール、
・ピリジル、フリル、ピロリル及びインドリルなどのヘテロアリールから選択されるか、または
・２つのＲ基が一緒に炭素環を形成し得、
基Ｒ$_2$、Ｒ$_2$’、Ｒ$_3$またはＲ$_3$’のうちの１つを介してカリックス［ｎ］アレーンの残部に連結される）の化合物である。

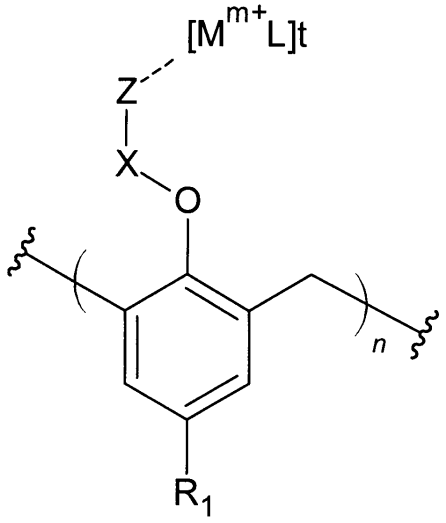
【００２３】

Ｒ$_4$基を有する炭素は、ラセミ、エナンチオ濃縮またはエナンチオ純粋であり得る。

【００２４】

特定の実施形態では、本発明は、一般式（Ｉ）の化合物：

【化４】



（Ｉ）

（式中：
ｎは、７～２０または２０を超える、特に２１～２２０の整数を表し、
Ｘは、１～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～５個のエチレングリコール単位を含むポリエチレングリコールまたは（０～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル）－アリールであり、そのアリールは特にフェニル及びナフチルから選択され、
R_1は、１～８個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～８個の炭素原子を含むＯ－線状または分岐状アルキルまたはＯ－（０～３個の炭素原子の直鎖状または分岐状アルキル）－アリールを表し、
M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、
Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子であり、前記化合物は、式（ＩＡ）（式中、ｔは０であり、Ｚはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くホスホナイト及びホスフィナイトなどのリン配位子、１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を有し、
前記化合物は、式（ＩＢ）（式中、ｔは０であり、Ｚは１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィドからなる群から選択される基Ｑの前駆体である基Ｑ’を表す）を有し、
前記化合物は、式（ＩＣ）（式中、ｔは１であり、Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を有する）に関する。

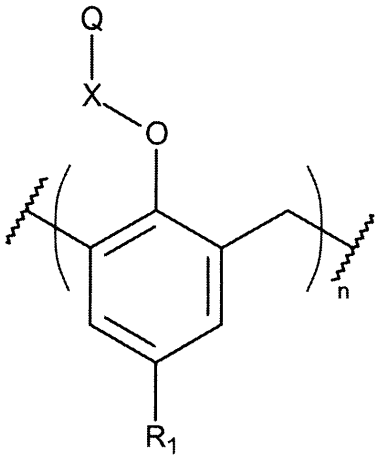
【００２５】

一実施形態では、本発明によるカリックス［ｎ］アレーンは、７～２０個のフェノール単位を含有する。これらのカリックスアレーンは、純粋な形態で単離され得るか、または異なるサイズのカリックスアレーンを含む混合物の形態であり得る。

【００２６】

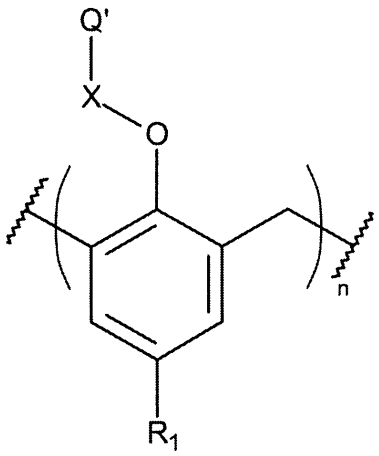
有利な実施形態では、カリックスアレーンは純粋な形態である。

【００２７】
より有利には、本発明のカリックスアレーンは、カリックス［８］アレーン及びカリックス［１６］アレーンである。
【００２８】
別の実施形態では、カリックスアレーンは、２０個を超えるフェノール単位、特に２１～２２０個のフェノール単位を含有する。これらのいわゆる「幅広（ｗｉｄｅ）」または「巨大（ｇｉａｎｔ）」カリックスアレーンは、特に、国際出願ＷＯ２０１４／０３３４０７及びＷＯ２０１４／０３３４０６に記載されている方法に従って調製される。それらはカリックスアレーンの混合物として単離され、それ故、数ｎはフェノール単位の平均数を示す。
【００２９】
有利には、ｎが２０を超える本発明のカリックスアレーンは、２１～３５、３５～５０、５１～１９９または１００～２２０個のフェノール単位を含有する。より好ましくは、これらのカリックスアレーン中のフェノール単位の平均数は約３５である。
【００３０】
本発明による化合物では、基Ｘは、好ましくは、２～８個または３～８個、特に２、３、４、５、６、７または８個の炭素原子を含む線状アルキル鎖である。より有利には、前記線状アルキル鎖は３～６個の炭素原子を含む。特定の実施形態では、基Ｘは、３個または４個の炭素原子、特に４個の炭素原子を有する線状アルキルである。そのため、本発明は、Ｘが２～８個または３～８個の炭素原子、特に２～６個または３～６個の炭素原子、好ましくは３または４個の炭素原子を含む線状アルキルである、上記で定義された式（Ｉ）の化合物に関する。
【００３１】
本発明による化合物では、基R_1は、好ましくは、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジル及びＯ－アルキル、特にＯ－メチル、Ｏ－エチル、Ｏ－プロピル及びＯ－ｎ－オクチル、好ましくはｔ－ブチル、Ｏ－ベンジルから選択される。特定の実施形態では、R_1はＯ－ベンジルである。
【００３２】
一実施形態では、本発明による化合物は、少なくとも２つの式（ＩＡ）の化合物、少なくとも２つの式（ＩＢ）の化合物または少なくとも２つの式（ＩＣ）の化合物の混合物の形態である。
【００３３】
本発明の第１の目的は、パターンカリックス［ｎ］アレーンをベースとする配位子に関し、前記配位子は以下の一般式（ＩＡ）：
【化５】



（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りである）を有する。

【００３４】
式（ＩＡ）の化合物において、基Ｑは、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くホスホナイト及びホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンの群から選択される。
【００３５】
そのため、式（ＩＡ）の化合物では、化合物は金属Ｍに結合することができる。
【００３６】
本発明の第２の目的は、以下の式（ＩＢ）の化合物：
【化６】



（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りである）である。
【００３７】
式（ＩＢ）の化合物において、基Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィドからなる群から選択される基Ｑの前駆体である。
【００３８】
「基Ｑの前駆体」という用語は、本発明の意味の範囲内で、部分Ｑ’が金属とのその会合または金属との同時結合の前に基Ｑをもたらす可能性が高いことを意味する。例えば、Ｑ’がイミダゾリウムである式（ＩＢ）の化合物は、アルコキシド、特にｔ－ブトキシドまたはナトリウムなどの塩基との反応によって、Ｑがイミダゾリリデンである式（ＩＡ）の化合物の形成をもたらし得る。
【００３９】
ホスフィンオキサイドはホスフィン前駆体の例である。それらは、ジアルキルホスフィン、例えばジシクロヘキシルホスフィンまたはジ－ｔ－ブチルホスフィンなどの水分及び／または酸素ホスフィンに対して非常に敏感な場合に特に有用である。
【００４０】
好ましくは、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－ベンズイミダゾリウム及び１，３－チアゾリウムからなる群から選択されるアゾリウムである。これらはイミダゾリウムアリールを含み、アリールは特に１，３，５－メシチルまたは２，６－ジイソプロピル－フェニルである。
【００４１】
本発明の第３の目的は、上記で定義された式（ＩＡ）の配位子を含む金属錯体である。

本発明の意味の範囲内で、「金属錯体」という用語は、式（ＩＡ）の化合物を含む化合物であって、Ｑ基の少なくとも１つが、好ましくは酸化状態０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３を有する金属原子Ｍに結合している、化合物を意味する。

【００４２】

予想外にも、本発明の発明者は、式Ｑの配位子の金属Ｍを多く含有する化合物が、本発明による配位子を用いて得ることができることを明らかにした。

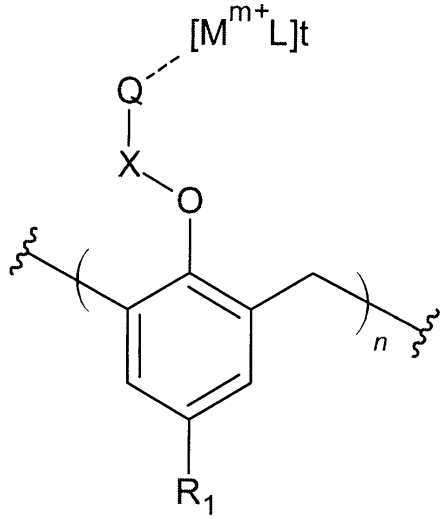
【００４３】

金属原子Ｍの数は、当然ながら、配位子の性質、金属及び化学量論（すなわち、比Ｍ／Ｑ）に依存する。例えば、金属がロジウムでＱがホスフィンを表す場合及び金属がパラジウムでＱがイミダゾリリデンを表す場合、カリックス［８］アレーンを用いて８個の金属原子を含有する金属錯体が得られた。

【００４４】

そのため、本発明による金属錯体は、特に以下の式（ＩＣ）：

【化７】



（式中：

ｎ、Ｘ、M^{m+}、R_1及びＬは上記で定義した通りであり、

ｔは、１であり、

Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される）である。

【００４５】

Ｑ基は特に１，３－イミダゾリリデン、特にアリール－イミダゾリリデン（アリールは特に１，３，５－メシチルまたは２，６－ジイソプロピル－フェニルである）である。有利には、本発明による、特に式（ＩＣ）の金属錯体は、ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族に属する少なくとも１つの遷移金属を含有する。

【００４６】

より好ましくは、金属は触媒活性を有することが知られている金属から選択される。これらには、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｂｉ、Ｒｅ、Ｍｏ、Ｉｒ、Ｖ、Ｃｄ及びＺｎからなる群から選択される金属、特にＮｉ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｃｕ、ＣｏまたはＰｔからなる群から選択される金属が含まれる。

【００４７】

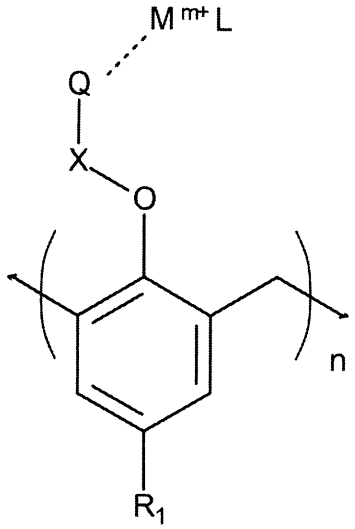
更により有利には、金属は、Pd^0、Pd^{2+}、Rh^0、Rh^{1+}、Rh^{3+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ru^0及びRu^{2+}からなる群から選択される。金属はまた、$Ru_3(CO)$

１２などの金属クラスターの一部であり得る。

【００４８】

有利な実施形態では、本発明は、各Ｑ部分が単一原子Ｍに結合している金属錯体に関する。そのため、本発明は、金属Ｍの数が以下の式（ＩＣ）のカリックス［ｎ］アレーンのｎに等しい金属錯体に関する：

【化８】



（式中：
ｎ、Ｘ及びＲ１は上記で定義した通りであり、
Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択され、
Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌは、その金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）。

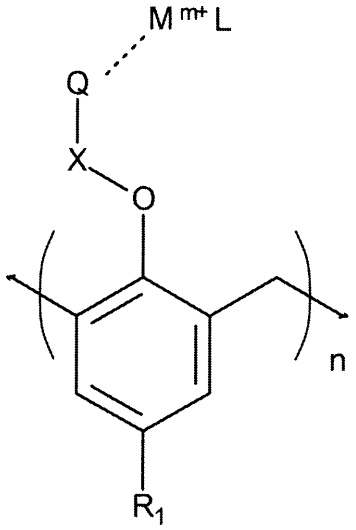
【００４９】

錯体中のＭ$^{m+}$Ｌ基は、特に、Ｒｕ３（ＣＯ）１２、（ノルボルナジエン）ＲｈＣｌ、（シクロオクタジエン）ＲｈＣｌ、ＲｈＣｌ３、ＰｄＣｌ２、Ｐｄ（ｄｂａ）２から得られる錯体であり得る。ホスフィンまたはカルベンとの他の遷移金属錯体が知られており、本出願の教示を適用することによって当業者によって調製され得る。

【００５０】

本発明はまた、式（ＩＣ）の化合物：

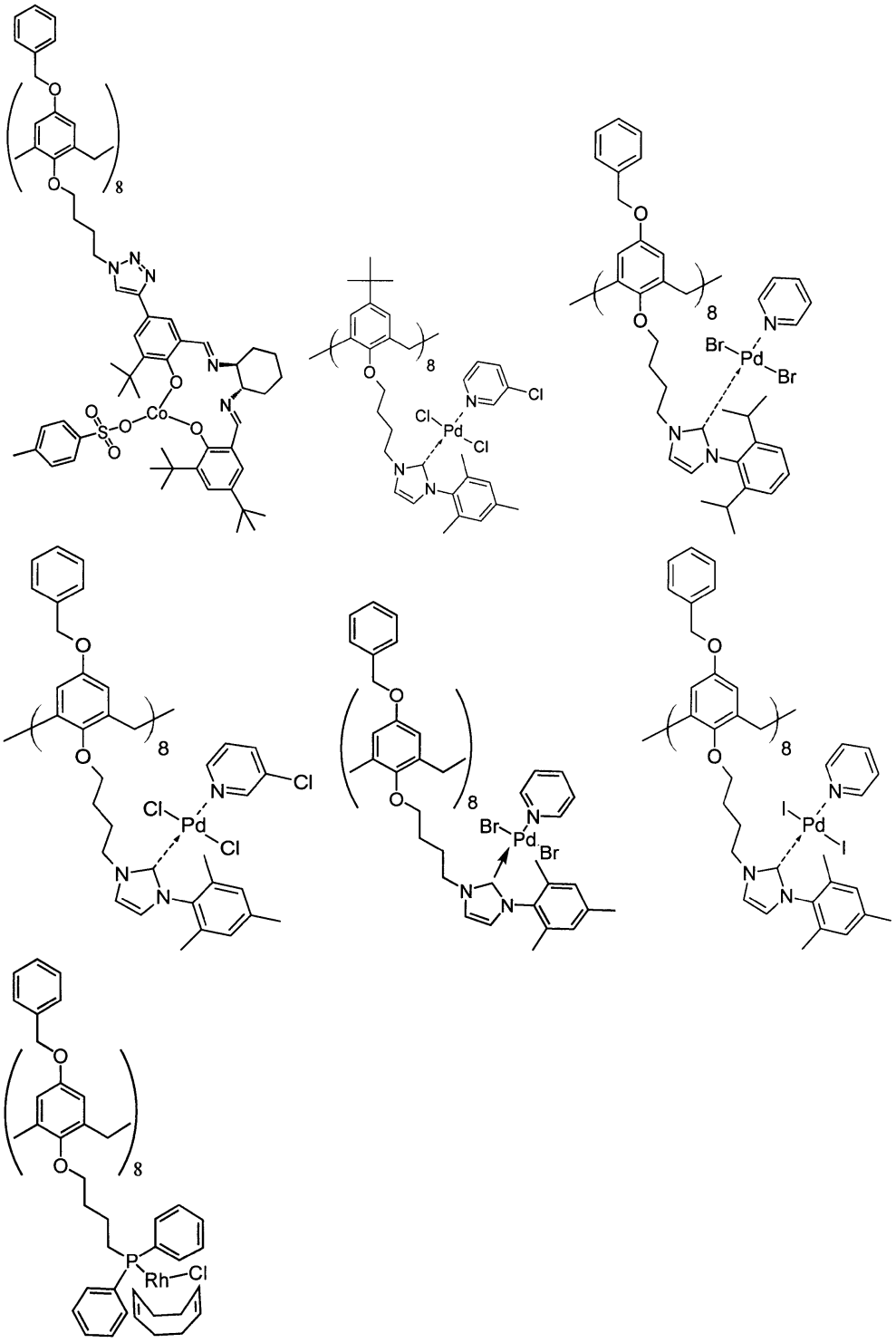
【化９】



（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ１は上記で定義した通りであり、
Ｑは、ホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択され、
Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスター（ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３である）、特に遷移金属ＩＢ族、ＩＩＢ族、ＩＩＩＢ族、ＶＡ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族またはＶＩＩＩＢ族であり、特にＮｉ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｃｕ、ＣｏまたはＰｔからなる群から選択され、
Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなる）に関する。

【００５１】
本発明はまた、以下の式の化合物から選択される式（ＩＣ）の化合物に関する：

【化１０】



【００５２】

式（ＩＣ）の前記化合物は、特にＤＭＦ、ＤＭＳＯ、ＴＨＦ、ＮＭＰ、ジオキサン、トルエン、クロロホルム及びジクロロメタンからなる群から選択される溶媒中の溶液の形態であり得る。

【００５３】

式（ＩＣ）の前記化合物はまた、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール及びブタノールなどのアルコール、水またはこれらの溶媒の混合物からなる群から選択される溶媒中の懸濁液の形態であり得る。

【００５４】

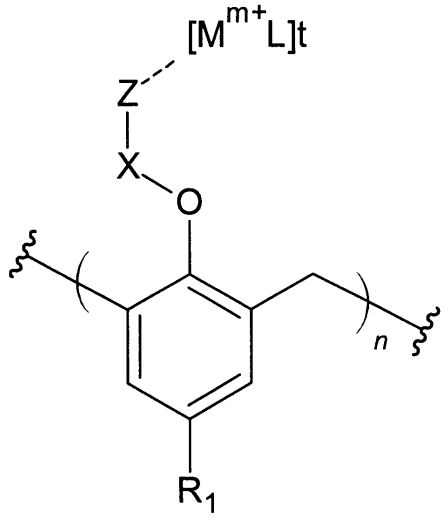
式（ＩＣ）の化合物はまた、乾燥固体の形態であり得る。
【００５５】
第１の特定の実施形態では、本発明は、式（ＩＡ１）の化合物（式中：
ｎは、７～２０の整数を表し、
Ｘは、３～６個の炭素原子を有する線状アルキルであり、
ｔは０であり、Ｚはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子、特にホスホナイト及びホスフィナイト、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベン、好ましくはホスフィンまたは１，３－イミダゾリリデンからなる群から選択される基Ｑを表し、
$Ｒ_{1}$は、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジルまたはＯ－アルキル、特にＯ－メチル、Ｏ－エチル、Ｏ－プロピルまたはＯ－ｎ－オクチル、好ましくはｔ－ブチルまたはＯ－ベンジルを表す）、
または式（ＩＢ１）の式（ＩＡ１）の前記化合物の前駆体（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィド、好ましくは１，３－イミダゾリウムまたはホスフィンオキサイドからなる群から選択される）、
または式（ＩＡ１）、特に式（ＩＣ１）の化合物を含む金属錯体（式中：
$Ｍ^{ｍ＋}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３である）に関する。
【００５６】
第２の特定の実施形態では、本発明は、式（ＩＡ２）の化合物（式中：
ｎが７～２０の整数を表し、Ｘが４個の炭素原子を有する線状アルキルであり、
ｔは０であり、Ｚはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子、特にホスホナイト及びホスフィナイト、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベン、好ましくはホスフィンまたは１，３－イミダゾリリデンからなる群から選択される基Ｑを表し、
$Ｒ_{1}$は、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジルまたはＯ－アルキル、特にＯ－メチル、Ｏ－エチル、Ｏ－プロピルまたはＯ－ｎ－オクチル、好ましくはｔ－ブチルまたはＯ－ベンジルを表す）、
または式（ＩＢ２）に対応する式（ＩＡ２）の前記化合物の前駆体（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィド、好ましくは１，３－イミダゾリウムまたはホスフィンオキサイドからなる群から選択される）、
または式（ＩＡ２）、特に式（ＩＣ２）の化合物を含む金属錯体（式中：
$Ｍ^{ｍ＋}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３である）に関する。
【００５７】
第３の特定の実施形態では、本発明は、以下の式（ＩＡ３）の化合物（式中：
ｎは、８であり、
Ｘは、４個の炭素原子を有する線状アルキルであり、
ｔは０であり、Ｚはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子、特にホスホナイト及びホスフィナイト、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベン、好ましくはホスフィンまたは１，３－イミダゾリリデンからなる群から選択される基Ｑを表し、

Ｒ１は、ｎ－オクチル、ｔ－ブチル、Ｏ－ベンジルまたはＯ－アルキル、特にＯ－メチル、Ｏ－エチル、Ｏ－プロピルまたはＯ－ｎ－オクチル、好ましくはｔ－ブチルまたはＯ－ベンジルを表す）、
または式（ＩＢ３）の式（ＩＡ３）の前記化合物の前駆体（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウム、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子の前駆体またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィド、好ましくは１，３－イミダゾリウムまたはホスフィンオキサイドからなる群から選択される）、
または式（ＩＡ３）、特に式（ＩＣ３）の化合物を含む金属錯体（式中：
M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３である）に関する。

【００５８】

本発明の第４の目的は、一般式（Ｉ）の化合物：

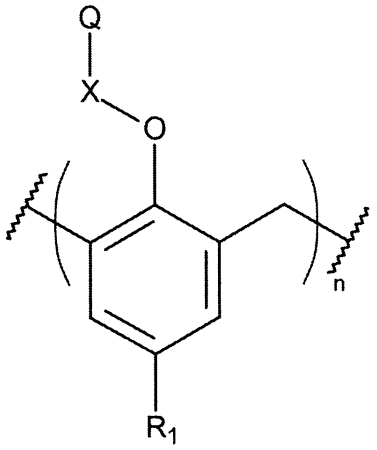
【化１１】



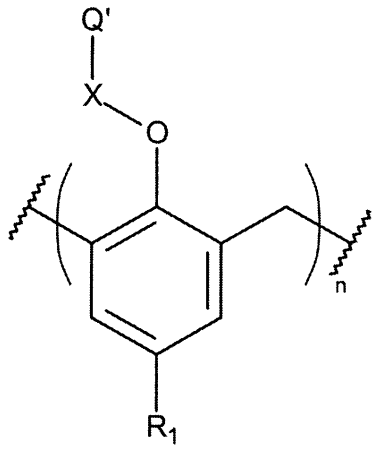
（Ｉ）

（式中：
ｎは、７～２０または２０を超える、特に２１～２２０の整数を表し、
Ｘは、１～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～５個の単位を含むポリエチレングリコールまたはエチレングリコール（０～１０個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル）－アリールであり、そのアリールは特にフェニル及びナフチルから選択され、
Ｒ１は、１～８個の炭素原子を含む線状または分岐状アルキル、１～８個の炭素原子を含むＯ－線状または分岐状アルキルまたはＯ－（０～３個の炭素原子の直鎖状または分岐状アルキル）－アリールを表し、
M^{m+}は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、
Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなり、前記化合物は、式（ＩＡ）（式中、ｔは０であり、Ｚはサレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される基Ｑを表す）を有し、
前記化合物は、式（ＩＢ）（式中、ｔは０であり、Ｚはサレン配位子の前駆体、特にサリチルアルデヒドの誘導体からなる群から選択される基Ｑの前駆体である基Ｑ’を表す）を有し、
前記化合物は、式（ＩＣ）（式中、ｔは１であり、Ｚはサレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される基Ｑを表す）を有する）に関する。

【００５９】
有利な実施形態では、本発明はパターンカリックス［ｎ］アレーンをベースとする配位子に関し、前記配位子は以下の一般式（ＩＡ）：
【化１２】

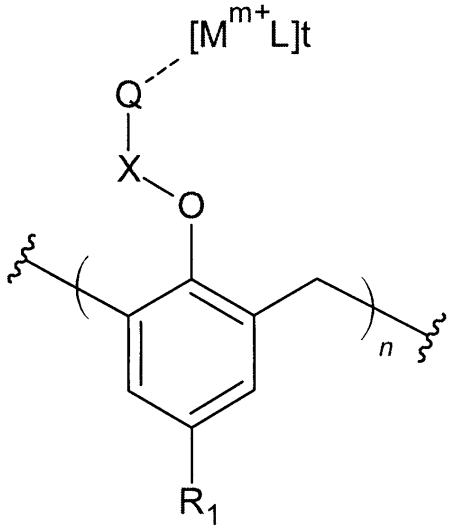


（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ１は上記で定義した通りであり、
Ｑ部分は、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）を有する。
【００６０】
有利な実施形態では、本発明は以下の式（ＩＢ）の化合物：
【化１３】



（式中：
ｎ、Ｘ及びＲ１は上記で定義した通りであり、
基Ｑ’は、サレン配位子の前駆体、特にサリチルアルデヒドの誘導体からなる群から選択される基Ｑの前駆体である）である。
【００６１】
有利な実施形態では、本発明は以下の式（ＩＣ）の化合物：

【化１４】



（式中：
ｎ、Ｘ、Ｍ$^{ｍ＋}$、Ｒ$_{１}$及びＬは上記で定義した通りであり、
ｔは、１であり、
Ｑは、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）である。本発明の第５の目的は、有機化学反応における触媒としての上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。

【００６２】

本発明による化合物は、それらの特定の溶解性のため、均一系触媒としてまたは不均一系触媒としてのいずれかで使用され得る。

【００６３】

上記で定義された式（ＩＡ）、（ＩＢ）及び（ＩＣ）の化合物は実際には所定の溶媒に可溶であり、他のものには可溶ではない。

【００６４】

一実施形態では、式（ＩＣ）の化合物は、それらが可溶である溶媒中で均一系触媒として用いられ得る。均一系触媒作用のために使用可能な溶媒の例として、ＤＭＦ、ＤＭＳＯ、ＴＨＦ、ジオキサン、ＮＭＰ、トルエン、クロロホルム及びジクロロメタンを挙げることができる。

【００６５】

均一系触媒として使用される場合、式（ＩＣ）の化合物は、それらが可溶ではなく、かつ化学反応有機物の生成物が可溶である溶媒を反応媒体に添加することによる最終生成物の濾過によって分離され得る。そのような溶媒の例はアルコール、水またはこれらの溶媒の混合物である。式（ＩＣ）の化合物はまた、式（ＩＣ）の化合物が可溶であり、かつ反応生成物が可溶ではない溶媒で前記反応生成物を洗浄することによって反応生成物から分離され得る。

【００６６】

別の実施形態では、式（ＩＣ）の化合物は、それらが不溶である溶媒中で不均一系触媒として使用され得る。そのような溶媒の例はメタノール、エタノール、イソプロパノール及びブタノールなどのアルコール、水またはこれらの溶媒の混合物である。

【００６７】

本発明において、式（ＩＣ）の化合物は反応媒体中の懸濁液の形態であり得る。別の実施形態によれば、式（ＩＣ）の化合物は、反応器の壁に堆積され得、この場合、例えば、式（ＩＣ）の化合物を含有する溶液を蒸発させることによって、有機化学反応が実行され、連続流反応器用のカートリッジ内に導入されるか、または有機もしくは無機材料中に分

散される。

【００６８】

有利には、本発明は、特にH_2の存在下でのカルボニル、アルケン、アルキンまたはアレーンの水素化などの還元反応、特にO_2の存在下での酸化反応、スズキ反応、ヘック、スティル、クマダ及びソノガシラなどの炭素－炭素結合形成反応、炭素－ヘテロ原子結合形成反応、とりわけ炭素－窒素、炭素－酸素、炭素－リン、及び炭素－硫黄結合形成、フィッシャー・トロプシュなどのＣＯの存在下でのカルボニル化反応、CO_2の存在下での気相カルボキシル化反応及びエポキシド開環反応などの不斉触媒反応またはＣ－Ｃもしくは Ｃ－Ｘ結合形成を可能とする不斉触媒反応からなる群から選択される反応における触媒としての上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。

【００６９】

そのため、本発明は、特にH_2の存在下でのカルボニル、アルケン、アルキン及びアレーンの水素化などの還元反応、特にO_2の存在下での酸化反応、スズキ、ヘック、スティル、クマダ及びソノガシラ反応などの炭素－炭素結合形成反応、炭素－ヘテロ原子結合形成反応、特に炭素－窒素、炭素－酸素、炭素－リン、及び炭素－硫黄結合形成、フィッシャー・トロプシュなどのＣＯの存在下でのカルボニル化反応、CO_2の存在下での気相カルボキシル化反応、及びエポキシド開環反応などの不斉触媒反応またはＣ－ＣもしくはＣ－Ｘ結合形成のための不斉触媒反応からなる群から特に選択される有機化学反応における触媒としての上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。

【００７０】

一実施形態では、本発明は、炭素－炭素結合形成反応、特にヘック反応またはスズキ反応での、Ｍがパラジウムである上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。有利には、基ＱがＮ－複素環カルベン、特にイミダゾリリデンである化合物を使用する。より有利には、式（ＩＣ）の化合物は、特にＱがＮ－複素環カルベン、特にイミダゾリリデンである式（ＩＣ１）、（ＩＣ２）または（ＩＣ３）の化合物である。

【００７１】

別の実施形態では、本発明は、特に二重結合及び／または芳香環、特にアルケンを水素化するための水素化反応における、Ｍがロジウムである上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。本発明のロジウム錯体の芳香族環または二重結合に対する選択性は、反応の温度を変えることによって制御され得る。有利には、基Ｑがリン配位子、特にホスフィンである化合物を使用する。より有利には、式（ＩＣ）の化合物は、特にＱがリン配位子、特にホスフィンである式（ＩＣ１）、（ＩＣ２）または（ＩＣ３）の化合物である。

【００７２】

別の実施形態では、本発明は、エポキシド開環のエナンチオ選択的反応における、Ｍがコバルトである上記で定義された式（ＩＣ）の化合物の使用に関する。有利には、Ｑ部分がサレン配位子、特に特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体である化合物を使用する。別の実施形態では、式（ＩＣ）の化合物は触媒として使用することができ、その場合、この触媒の金属浸出率は、この触媒中の金属含有量の総重量の１０％未満、特に５％未満である。

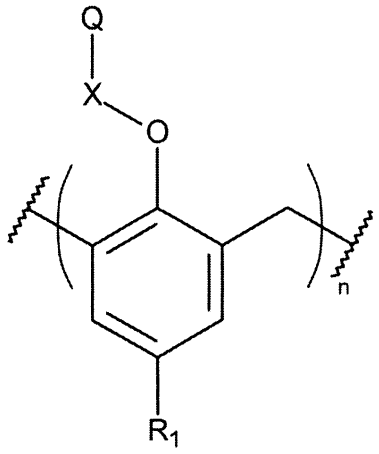
【００７３】

本発明の第６の目的は、上記で定義された式（Ｉ）の化合物を調製するための方法に関する。

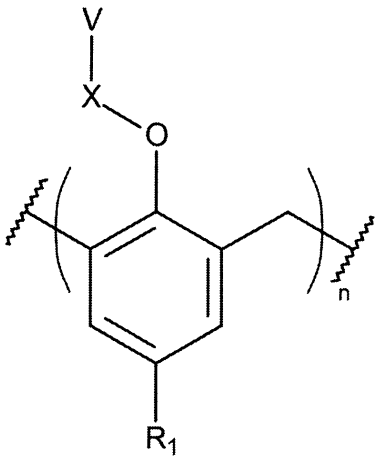
【００７４】

一実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＡ）の化合物：

【化１５】



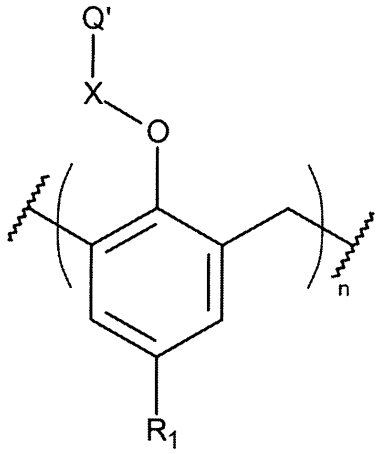
（式中、Ｑは、第２級ホスホナイト、またはホスフィン及びホスフィンオキサイド以外の第２級ホスフィナイトなどのリン配位子である）を調製するための方法であって、
式（ＩＩ）の化合物：
【化１６】



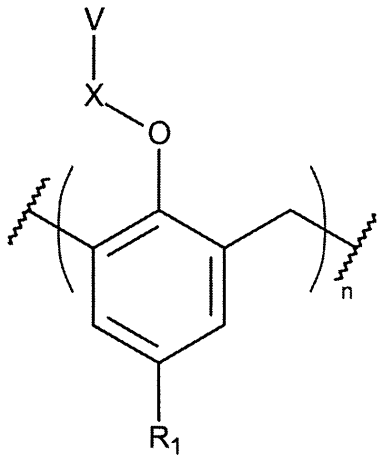
（ＩＩ）

（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、
式ＱＡの化合物（式中、Ｑは、第２級ホスホナイト、またはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除く第２級ホスフィナイトなどのリン配位子からなる群から選択され、ＡはＮａ、Ｋ及びＬｉからなる群から選択されるアルカリ金属を表すか、またはＡはＨである）と接触させる工程を含み、反応は塩基の存在下で行われる、方法に関する。
【００７５】
この実施形態では、Ｑ基は求核置換反応によって導入される。Ｘが（１～１０個の炭素原子を含む線状または分枝状アルキル）－アリールを表す場合、Ｑ基は好適な金属触媒を用いてアリールに導入され得る。別の実施形態によれば、式（ＩＡ）の化合物は、フェノールの遊離ＯＨ基を有するカリックス［ｎ］アレーンを式Ｑ－ＸＷの化合物（式中、Ｗは特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）と反応させることによって調製され得る。
【００７６】

第２の実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＢ）の化合物：
【化１７】



（式中、Ｑは、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除くリン配位子またはカルコゲニド、特にホスフィンスルフィドから選択される）を調製するための方法であって、式（ＩＩ）の化合物：
【化１８】



（ＩＩ）

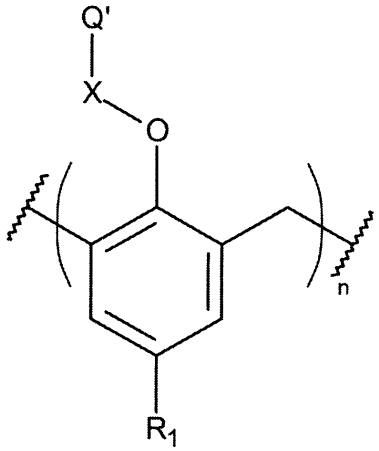
（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、式Ｑ’－Ａの化合物（式中、Ｑ’は、ホスフィン及びホスフィンオキサイド以外のリン配位子、カルコゲニド、特に第２級ホスフィンスルフィド、第２級ホスフィネートまたは第２級ホスホネートからなる群から選択され、ＡはＮａ、Ｋ及びＬｉからなる群から選択されるアルカリ金属を表すか、またはＡはＨである）と接触させる工程を含み、反応は塩基の存在下で行われる、方法に関する。
【００７７】
カリウム塩、ナトリウム及びリチウムホスフィン、ホスフィナイト及びホスホナイトは市販されている既知の化合物である。
【００７８】
別の実施形態によれば、式（ＩＢ）の化合物は、ＯＨ遊離フェノール基を有するカリックス［ｎ］アレーンを式ＱＸＷの化合物（式中、Ｗは特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲ

ンならびにＯＳＯ$_2$Ｍｅ、ＯＳＯ$_2$（Ｃ$_7$Ｈ$_7$）及びＯＳＯ$_2$ＣＦ$_3$などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）と反応させることによって調製され得る。

【００７９】

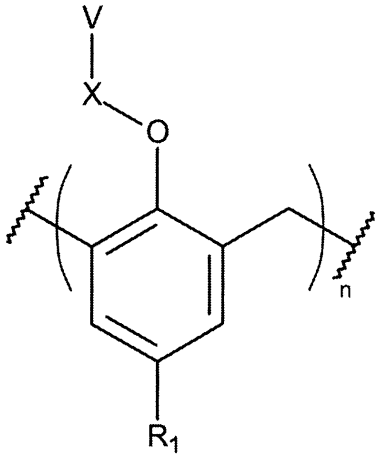
第３の実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＢ）の化合物：

【化１９】



（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウムからなる群から選択される）を調製するための方法であって、式（ＩＩ）の化合物：

【化２０】



（ＩＩ）

（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ$_1$は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにＯＳＯ$_2$Ｍｅ、ＯＳＯ$_2$（Ｃ$_7$Ｈ$_7$）及びＯＳＯ$_2$ＣＦ$_3$などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、
１，３－イミダゾール、１，３－イミダゾリン、１，３－ベンズイミダゾール、１，２，４－トリアゾール及び１，３－チアゾールなどのアゾールからなる群から選択される式Ｑ’の化合物と接触させる工程を含む、方法に関する。

【００８０】

部分Ｑがアゾリウムである式（ＩＢ）の化合物の調製は、当業者によく知られている他の方法論で具体化され得る。これは、例えば、Ｖがアゾールを表す式（ＩＩ）の化合物をアルキルハライドなどのアルキル化剤でアルキル化する方法である。別の実施形態によれば、式（ＩＢ）の化合物は、フェノールの遊離ＯＨ基を有するカリックス［ｎ］アレーン

を式Ｑ’－ＸＷの化合物（式中、Ｗは特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにＯＳＯ$_2$Ｍｅ、ＯＳＯ$_2$（Ｃ$_7$Ｈ$_7$）及びＯＳＯ$_2$ＣＦ$_3$などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）と反応させることによって調製され得る。

【００８１】

第４の実施形態では、本発明は、上記で定義された金属錯体、特に式（ＩＣ）の化合物を調製するための方法に関する。

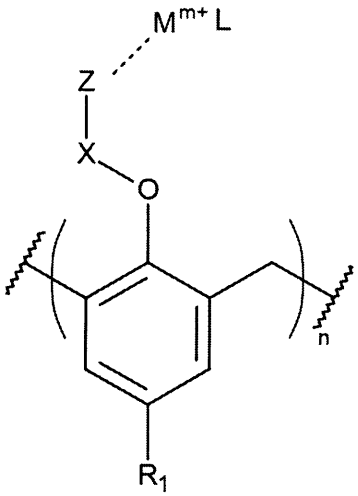
【００８２】

式（ＩＣ）の化合物の調製のための方法は、使用される金属前駆体及び配位子の性質に応じて異なる。当業者は、本特許出願に基づいて、対応する金属錯体の調製法を知るだろう。

【００８３】

そのため、本発明は、一実施形態では、上記で定義された式（ＩＣ）の化合物：

【化２１】



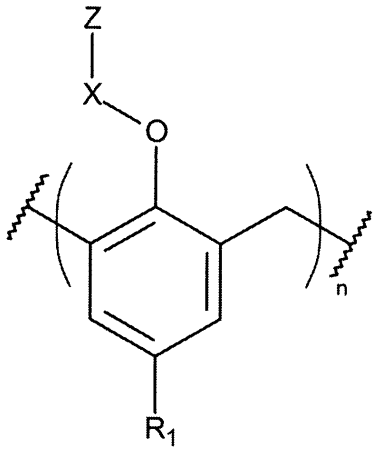
（式中：

ｎ、Ｘ、Ｌ、Ｍ$^{m+}$及びＲ$_1$は上記で定義した通りであり、

Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を調製するための方法であって、

式Ｉの化合物（式中、ｔは０であり、Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を、

【化２２】



式（Ｌ’）Ｍ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌ’は、その金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）と接触させる工程を含む、方法に関する。

【００８４】

金属錯体、特に式（ＩＣ）の調製に使用される金属前駆体は、例えば、ロジウムの場合はアルケンロジウム錯体、例えば［（ノルボルナジエン）ＲｈＣｌ］$_2$、［（シクロオクタジエン）ＲｈＣｌ］$_2$または塩、例えばＲｈＣｌ$_3$、パラジウムの場合はＰｄＣｌ$_2$、（シクロペンタジエン）ＰｄＣｌ$_2$、パラジウム錯体及びジベンジリデンアセトン、例えばＰｄ（ｄｂａ）$_2$及びＰｄ$_2$（ｄｂａ）$_3$、Ｐｄ（ＣＨ$_3$ＣＮ）$_2$Ｃｌ$_2$またはコバルトの場合はＣＯＣｌ$_2$またはＣｏ（ＯＡｃ）$_2$である。

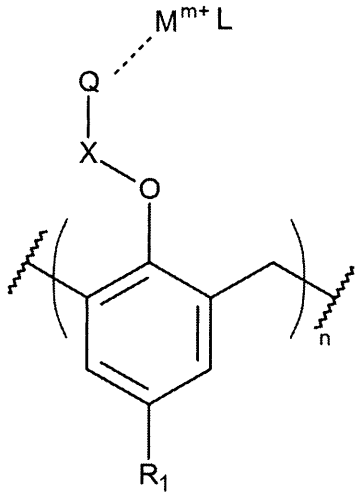
【００８５】

式（ＩＣ）の化合物の調製に使用される金属前駆体は、当業者によく知られており、所望の錯体を得るために前駆体及び適切な反応条件を選択することができる。

【００８６】

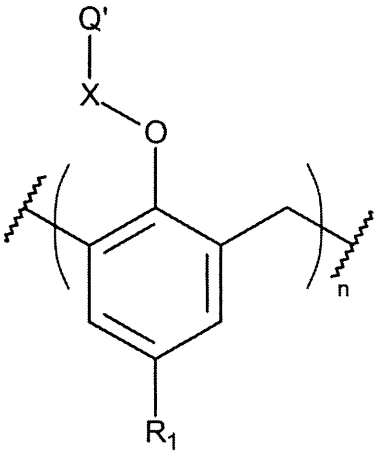
Ｑがアゾリリデンである式（ＩＣ）の化合物は、当業者に知られている様々な方法論に従って調製され得る。金属前駆体がＮ－複素環カルベン（塩基性配位子など）の形成をもたらし得る配位子を含有しない場合、Ｎ－複素環カルベンは金属交換反応に使用するための錯体（例えば、銀を有する錯体）を調製する前に調製され得る。その錯体は、その場でのカルベン発生によって、すなわち、カルベンを発生させることが可能な配位子を含有する金属前駆体との反応によって、または塩基の存在下で調製され得る。別の実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＣ）の化合物：

【化２３】



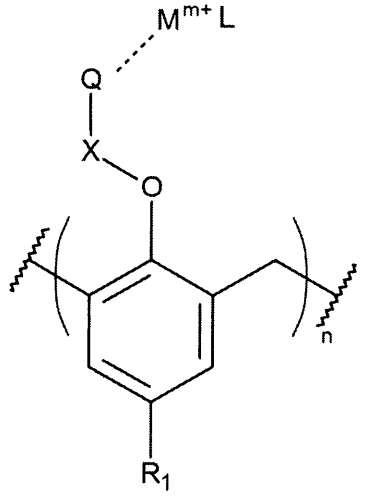
（式中：
ｎ、Ｘ、Ｌ、Ｍ$^{m+}$及びＲ$_1$は上記で定義した通りである）を調製する化合物を調製するための方法であって、
上記で定義された式（ＩＢ）の化合物

【化２４】

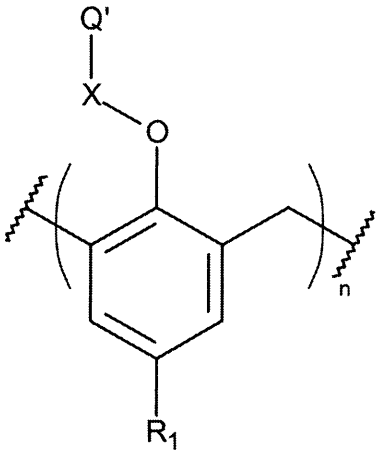


（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム及び１，３－チアゾリウムなどのアゾリウムからなる群から選択される）を、
式（Ｌ’）Ｍ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属であり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌ’は、その金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）と任意に塩基の存在下で接触させる工程を含む、方法に関する。本発明はまた、上記で定義された式（ＩＣ）の化合物：

【化２５】



（式中：
ｎ、Ｘ、Ｌ、Ｍ$^{ｍ＋}$及びＲ$_{１}$は上記で定義した通りである）を調製する別の方法であって、
（ａ）上記で定義された式（ＩＢ）の化合物：
【化２６】

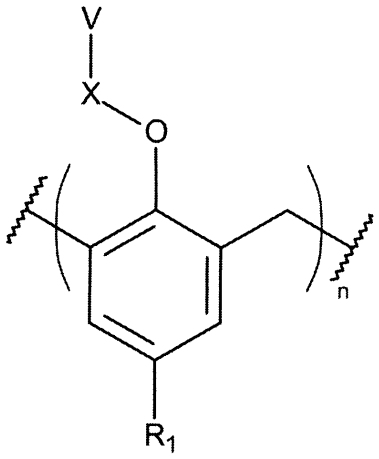


（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウムからなる群から選択される）を塩基と接触させて、上記で定義された式（ＩＡ）の１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデンまたは１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンを得る工程、（ｂ）工程（ａ）で得られたＮ－複素環カルベンを、式（Ｌ’）Ｍ$^{ｍ＋}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{ｍ＋}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌ’は、その金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）と接触させて式（ＩＣ）の化合物を得る工程を含む、方法に関する。

【００８７】

本発明の第７の目的は、以下の式（ＩＶ）の化合物：

【化２７】

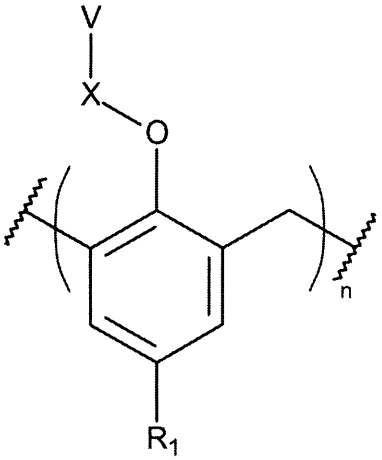


（式中：
ｎ及びＲ１は上記で定義した通りであり、
Ｘは、４～８個の炭素原子、特に４個の炭素原子を含有する線状または分岐状アルキルであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにＳＯ３Ｍｅ、ＳＯ３（Ｃ７Ｈ７）及びＳＯ３ＣＦ３などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）である。

【００８８】

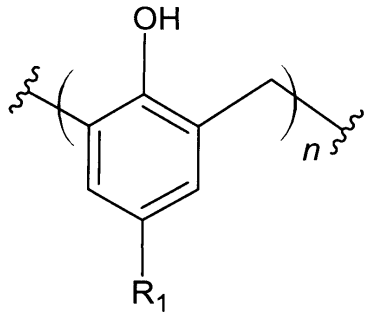
本発明の第８の目的は、上記で定義された式（ＩＶ）の化合物：

【化２８】



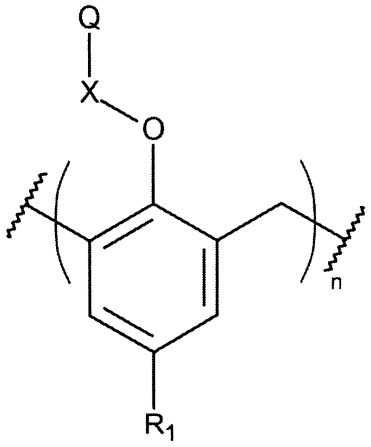
を調製するための方法であって、
塩基、好ましくは炭酸ナトリウムまたはカリウム、水素化物、及び溶媒、好ましくはジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の存在下で、
一般式

【化２９】



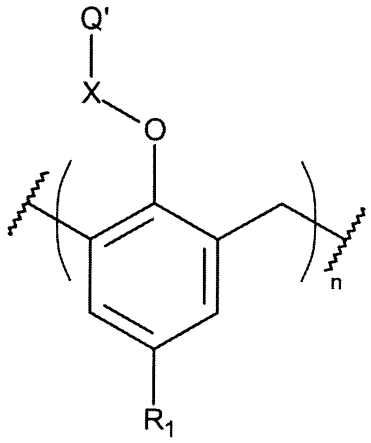
（ＩＩＩ）

の化合物及び一般式－Ｘ－Ｖの基前駆体（式中、Ｘ及びＶは上記で定義した通りである）、例えばアルキルジハライド、好ましくは１－ブロモ－４－クロロブタンが関与する求核置換反応により、
一般式（ＩＶ）の化合物：
（式中、R_1及びｎは上記で定義した通りであり、ｎは好ましくは７～２０、特に８である）を得ることを含む、方法である。
【００８９】
この方法論は、カリックス［ｎ］アレーンに９０％の効率（先行技術の５１％に対して）を提供する。
【００９０】
有利には、式（ＩＶ）の前記化合物は、別の溶媒の非存在下で、アルコール、好ましくはメタノールまたはエタノール中での少なくともパルプ化工程によって単離される。有利な実施形態では、式（Ｖ）の化合物は、メタノールでの第１の摩砕及びエタノールでの第２の摩砕によって単離される。
【００９１】
この方法論を使用して、クロマトグラフィ工程を伴わずに、式（ＩＶ）の生成物がほぼ純粋に、すなわち９５％を超える純度で得られる。本発明は更に、上記で定義された式（ＩＡ）の化合物：
【化３０】



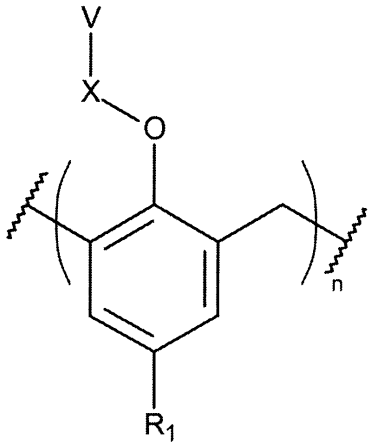
（式中、Ｑは、ホスフィン及びホスフィンオキサイドを除く、第２級ホスフィナイトまたは第２級ホスホナイトなどのリン配位子である）を調製するため、
または
上記で定義された式（ＩＢ）の化合物：

【化３１】



（式中、Ｑ’は、１，３－イミダゾリウム、１，３－イミダゾリニウム、１，３－ベンズイミダゾリウム、１，２，４－トリアゾリウム、１，３－チアゾリウムなどのアゾリウムからなる群から選択される）を調製するための方法であって、式（ＩＩ）の化合物：

【化３２】



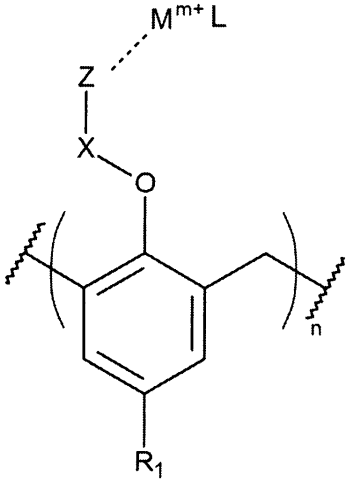
（ＩＩ）

（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、
式ＱＡの化合物（式中、Ｑは、第２級ホスホナイト、またはホスフィン及びホスフィンオキサイドを除く第２級などのリン配位子からなる群から選択され、ＡはＮａ、Ｋ及びＬｉからなる群から選択されるアルカリ金属を表すか、またはＡはＨである）と接触させ、その反応は塩基の存在下で行われて、式（ＩＡ）の化合物を得るか、
または１，３－イミダゾール、１，３－イミダゾリン、１，３－ベンズイミダゾール、１，２，４－トリアゾール及び１，３－チアゾールなどのアゾールからなる群から選択される式Ｑ’の化合物と接触させる工程を含む、方法に関する。

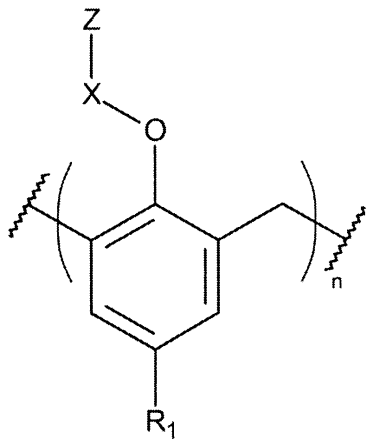
【００９２】

本発明は更に、式（ＩＣ）の化合物：

【化３３】



（式中：
ｎ、Ｘ、Ｌ、Ｍ$^{m+}$及びＲ$_1$は上記で定義した通りであり、
Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイト、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を調製するための方法であって、
式Ｉの化合物（式中、ｔは０であり、Ｚはホスフィン、ホスホナイト、ホスフィナイトなどのリン配位子、ならびに１，３－イミダゾリリデン、１，３－イミダゾリニリデン、１，２，４－トリアゾリリデン、１，３－ベンズイミダゾリリデン、１，２，４－トリアゾリリデン及び１，３－チアゾリリデンなどのＮ－複素環カルベンからなる群から選択される基Ｑを表す）を、
【化３４】

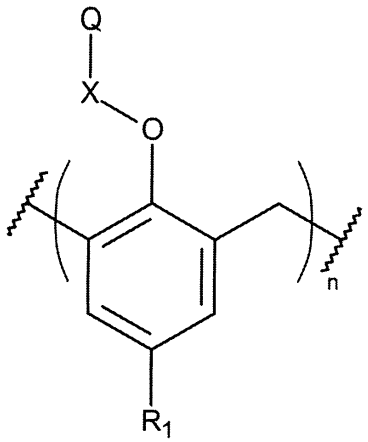


式（Ｌ’）Ｍ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属または酸化状態ｍの複数の金属を含む金属クラスターであり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌ’は、０、その金属に結合した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子から構成される）と接触させる工程を含む、方法に関する。

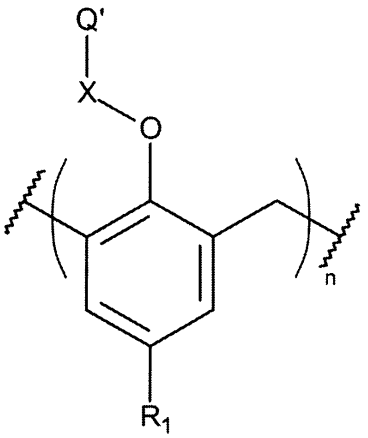
【００９３】

一実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＡ）の化合物：

【化３５】



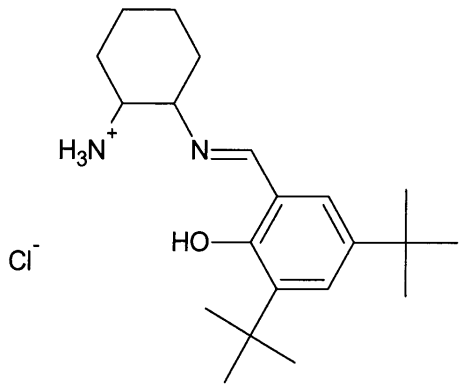
（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ１は上記で定義した通りであり、
Ｑは、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）を調製するための方法であって、
式（ＩＢ）の化合物：
【化３６】



（ＩＢ）

（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ１は上記で定義した通りであり、
Ｑ’は、サレン配位子の基前駆体、特にサリチルアルデヒドの誘導体、特に３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－５－トリアゾール－２－ヒドロキシベンズアルデヒドを表す）を、
サレン配位子の別の前駆体基、特にサリチルアルデヒド誘導体、特に式ＶＩＩの化合物

【化３７】



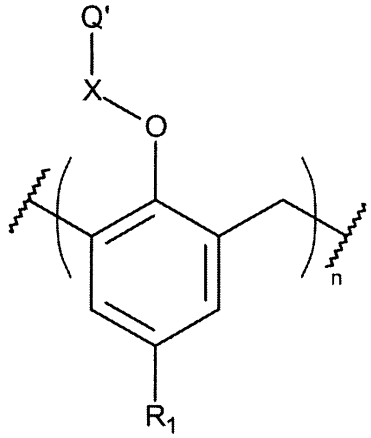
（ＶＩＩ）

と接触させる工程を含む、方法に関する。

【００９４】

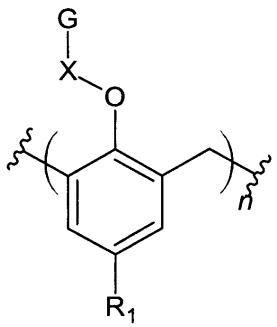
一実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＢ）の化合物：

【化３８】



（式中、Ｑ’は、サレン配位子前駆体基、特にサリチルアルデヒド誘導体、特に３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－５－トリアゾール－２－ヒドロキシベンズアルデヒドから選択される）を調製するための方法であって、式（ＶＩＩＩ）の化合物：

【化３９】



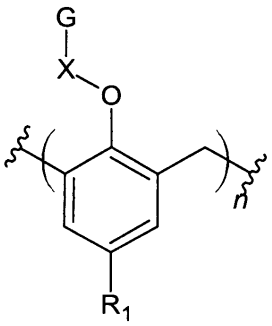
（ＶＩＩＩ）

（式中：

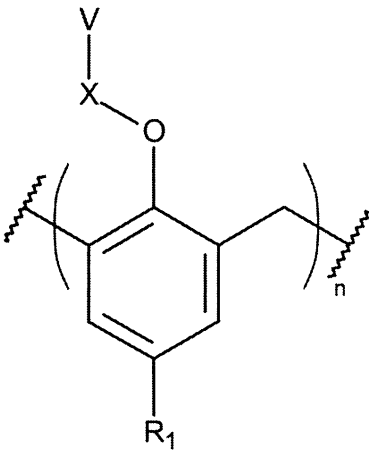
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、

Ｇは、基Ｑ’のグラフト基、特にＮ₃基を表し、基Ｑ’は、サレン配位子前駆体基、特にサリチルアルデヒドの誘導体、特に３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－５エチニル－２－ヒドロキシベンズアルデヒドから選択される）を接触させる工程を含む、方法に関する。

【００９５】
一実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＶＩＩＩ）の化合物：
【化４０】



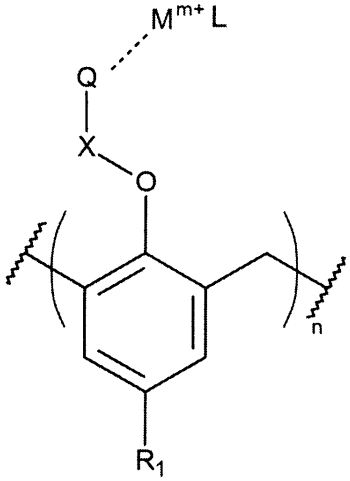
（式中、Ｇは上記のように選択される）を調製するための方法であって、
式（ＩＩ）の化合物：
【化４１】



（ＩＩ）

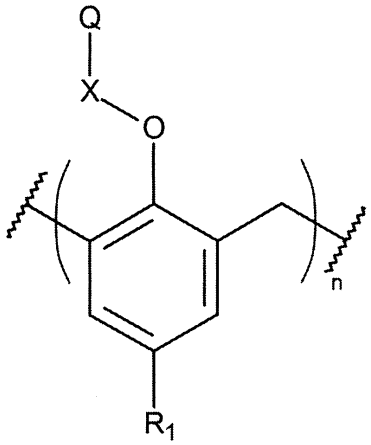
（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、
基Ｑ’のグラフト基の前駆体、特にアジ化ナトリウム（Ｑ’は上記で定義した通りである）と接触させる工程を含む、方法に関する。
【００９６】
別の実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＣ）の化合物：

【化４２】



（式中：
ｎ、Ｘ、Ｌ、Ｍ$^{m+}$及びＲ$_1$は上記で定義した通りであり、
Ｑは、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）を調製するための方法であって、
式（ＩＡ）の化合物：

【化４３】

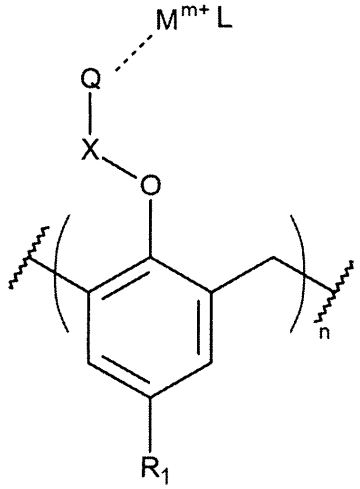


（式中、Ｑは、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）を、
式ＬＭ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属であり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなる）と、任意に塩基の存在下で、特に酢酸コバルト及びパラトルエンスルホン酸と接触させる工程を含む、方法に関する。

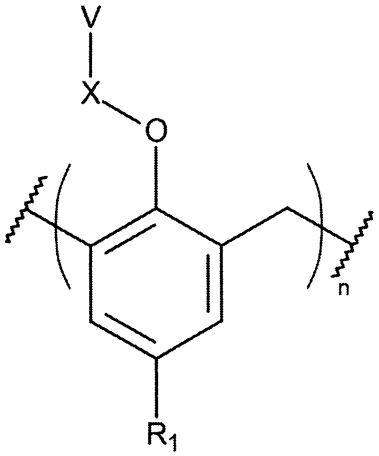
【００９７】

一実施形態では、本発明は、上記で定義された式（ＩＣ）の化合物：

【化４４】



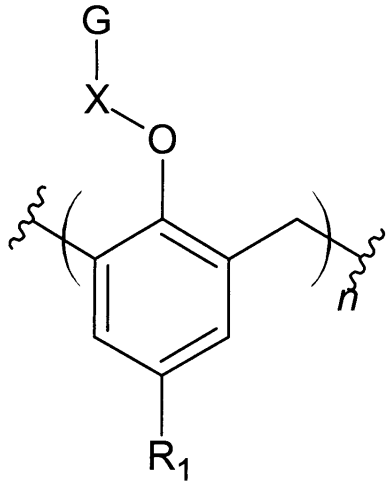
（式中：
ｎ、Ｘ、Ｌ、M^{m+}及びR_1は上記で定義した通りであり、
Ｑは、サレン配位子、特にエナンチオ純粋なサレン配位子、特にシクロヘキシルジアミン及びジフェニルエチレンの誘導体ならびに上記サレン配位子の誘導体からなる群から選択される）を調製するための方法であって、
式（ＩＩ）の化合物：
【化４５】



（ＩＩ）

（式中：
ｎ、Ｘ、R_1は上記で定義した通りであり、
Ｖは、特にＣｌ、Ｂｒ及びＩなどのハロゲンならびにOSO_2Me、$OSO_2(C_7H_7)$及びOSO_2CF_3などのスルホネートからなる群から選択される脱離基を表す）を、
基Ｑ’のグラフト基の前駆体、特にアジ化ナトリウム
（Ｑ’は、サレン配位子前駆体基、特にサリチルアルデヒドの誘導体、特に３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－５－トリアゾール－２－ヒドロキシベンズアルデヒドから選択される基を表す）と接触させて、
（ＶＩＩＩ）の化合物

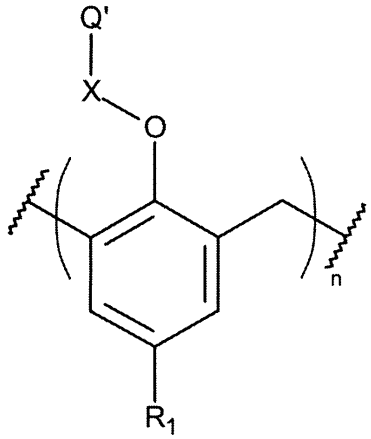
【化４６】



（ＶＩＩＩ）

（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ１は上記で定義した通りであり、
Ｇは、基Ｑの前記グラフト基の基、特にＮ３基を表す）を得る工程を含み、式（ＶＩＩＩ）の前記化合物を接触させて式（ＩＢ）の化合物

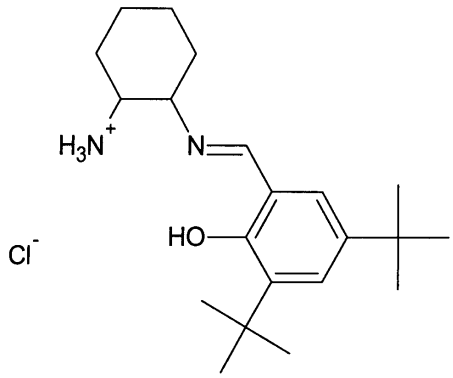
【化４７】



（ＩＢ）

（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ及びＱ’は上記で定義した通りである）を得る工程を含み、次いで式（ＩＢ）の前記化合物を、
サレン配位子の別の前駆体基、特にサリチルアルデヒドの誘導体、特に式（ＶＩＩ）の化合物、

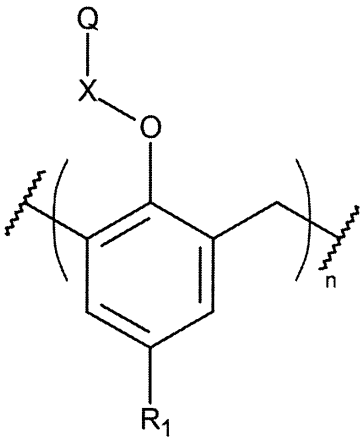
【化４８】



（ＶＩＩ）

と接触させて式（ＩＡ）の化合物、

【化４９】



（ＩＡ）

（式中：
ｎ、Ｘ、Ｒ及びＱは上記で定義した通りである）を得る工程を含み、
式（ＩＡ）の化合物を、
式ＬＭ$^{m+}$の金属錯体（式中、Ｍ$^{m+}$は、酸化状態ｍの金属であり、ｍは０、１、２、３、４または５、特に０、１、２または３であり、Ｌは、その金属に連結した１つ以上の中性のまたは負に帯電した配位子からなる）と任意に塩基の存在下で、特に酢酸コバルト及びパラ－トルエンスルホン酸と接触させて、
式（ＩＣ）の前記化合物を得る工程を含む、方法に関する。

【００９８】

本発明は、特定の実施形態では、以下の化合物に関する：

【表１－１】

n	R_1	X	Q	Q'
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	NHC	-
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
8	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	
8	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	NHC	
8	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
8	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム

【表１－２】

8	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
8	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
8	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
8	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	NHC	-
8	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
8	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	NHC	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	NHC	-

【表１－３】

16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
16	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	
16	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	NHC	
16	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
16	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	NHC	-

【表１－４】

16	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	NHC	-
16	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
16	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	NHC	-
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
35	OCH_2Ph	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	
35	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	NHC	
35	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	NHC	

【表１－５】

35	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	NHC	
35	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	NHC	
35	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	NHC	
35	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	NHC	
35	t-Bu	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
35	t-Bu	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	ホスフィン	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	NHC	-
35	n-オクチル	$-(CH_2)_3-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_4-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_5-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_6-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_7-$	-	アゾリウム
35	n-オクチル	$-(CH_2)_8-$	-	アゾリウム
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$	サレン配位子	
8	OCH_2Ph	$-(CH_2)_4-$		サリチルアルデヒド

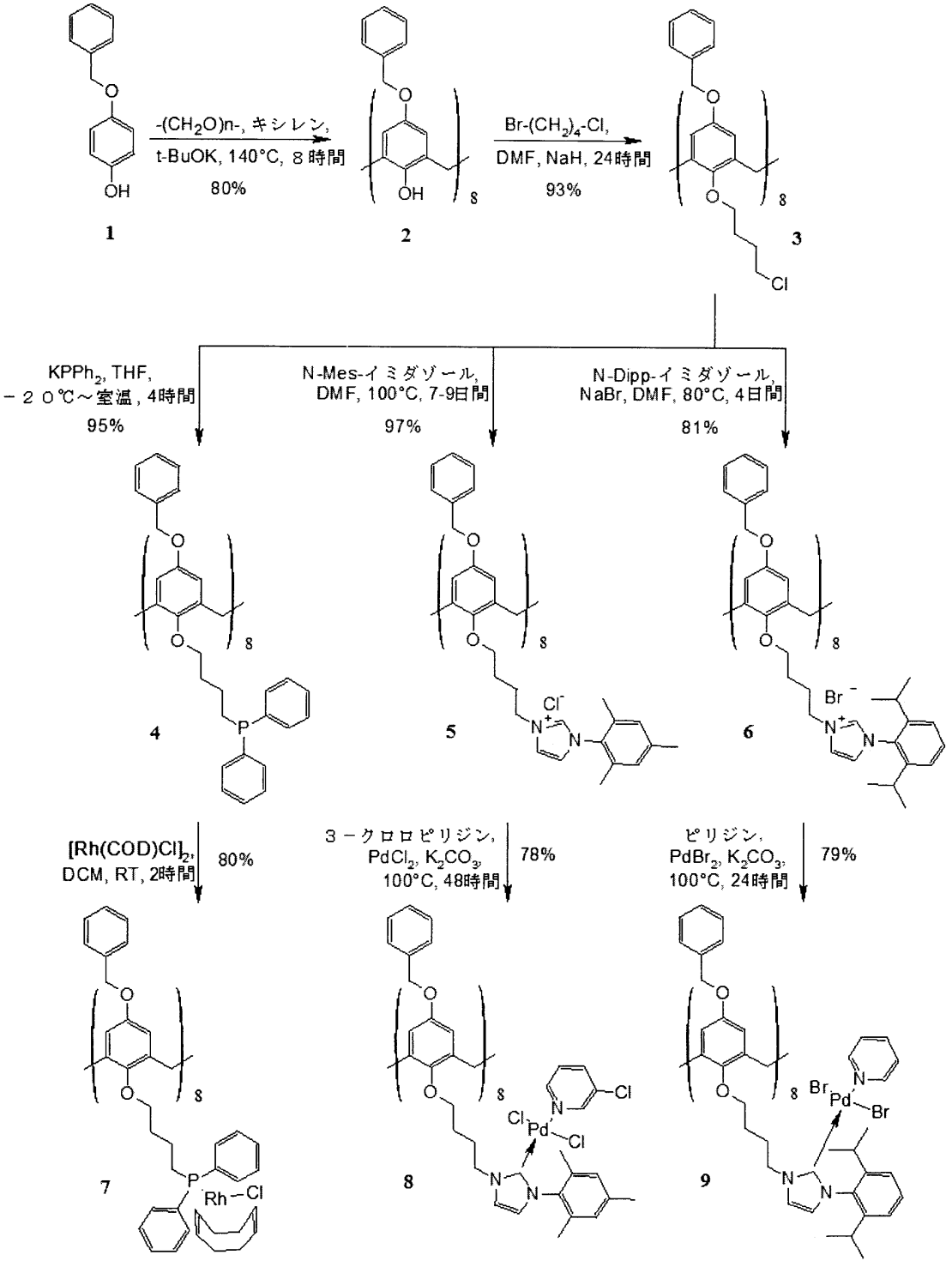
【実施例】

【００９９】

以下の４つのスキームは、Ｎ－複素環カルベンまたはホスフィンを含有する本発明による触媒の合成を図説している。

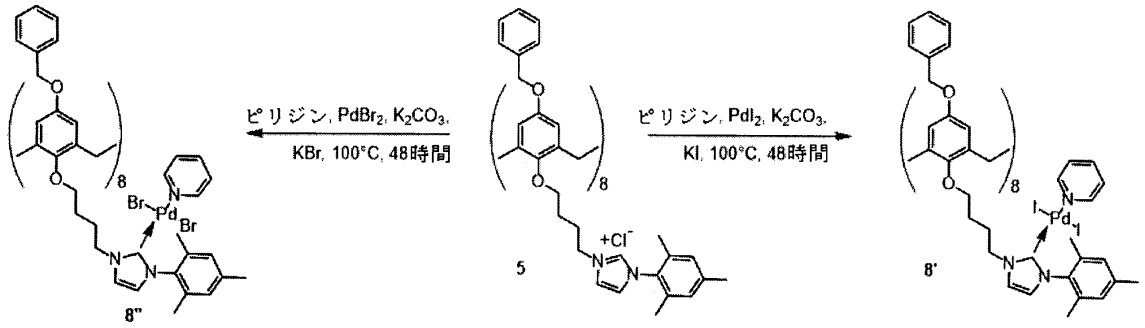
スキーム１：

【化５０】


-(CH2O)n-, キシレン,
t-BuOK, 140°C, 8時間
80%
Br-(CH2)4-Cl,
DMF, NaH, 24時間
93%
KPPh2, THF,
－２０℃～室温, 4時間
95%
N-Mes-イミダゾール,
DMF, 100°C, 7-9日間
97%
N-Dipp-イミダゾール,
NaBr, DMF, 80°C, 4日間
81%
[Rh(COD)Cl]2,
DCM, RT, 2時間
80%
３－クロロピリジン,
PdCl2, K2CO3,
100°C, 48時間
78%
ピリジン,
PdBr2, K2CO3,
100°C, 24時間
79%

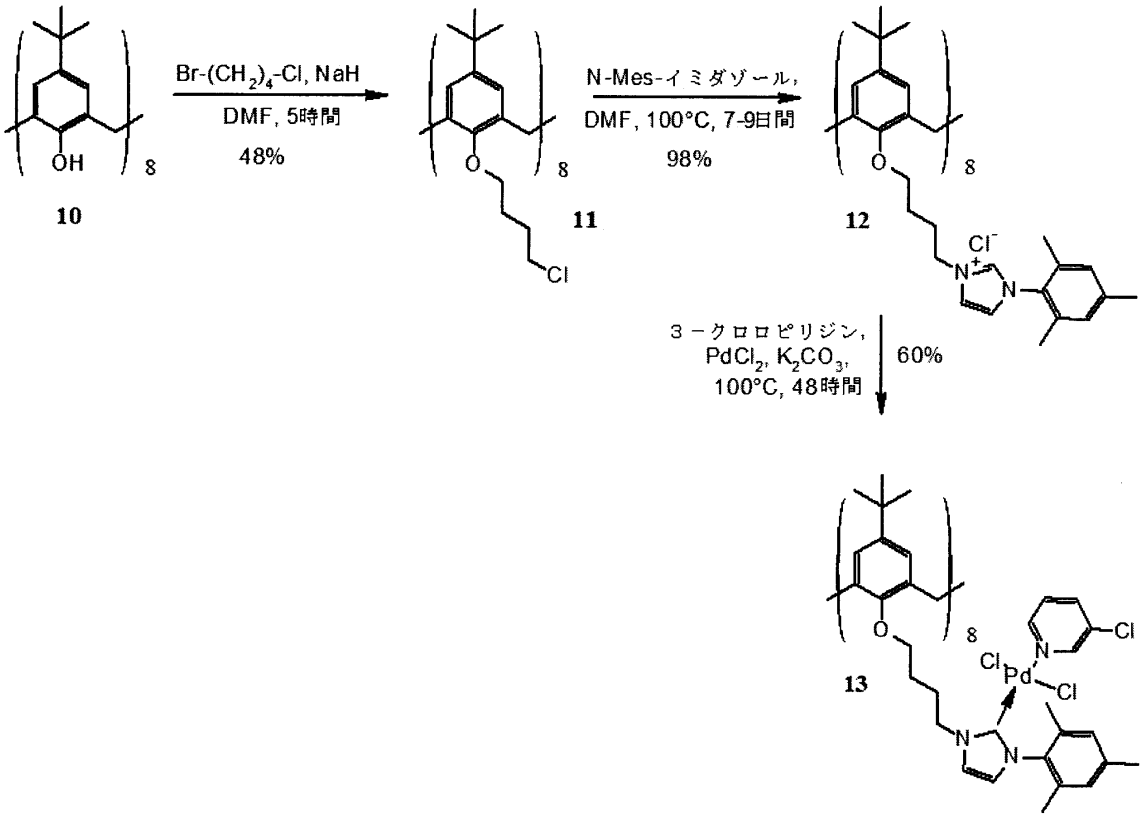
スキーム２：

【化５１】



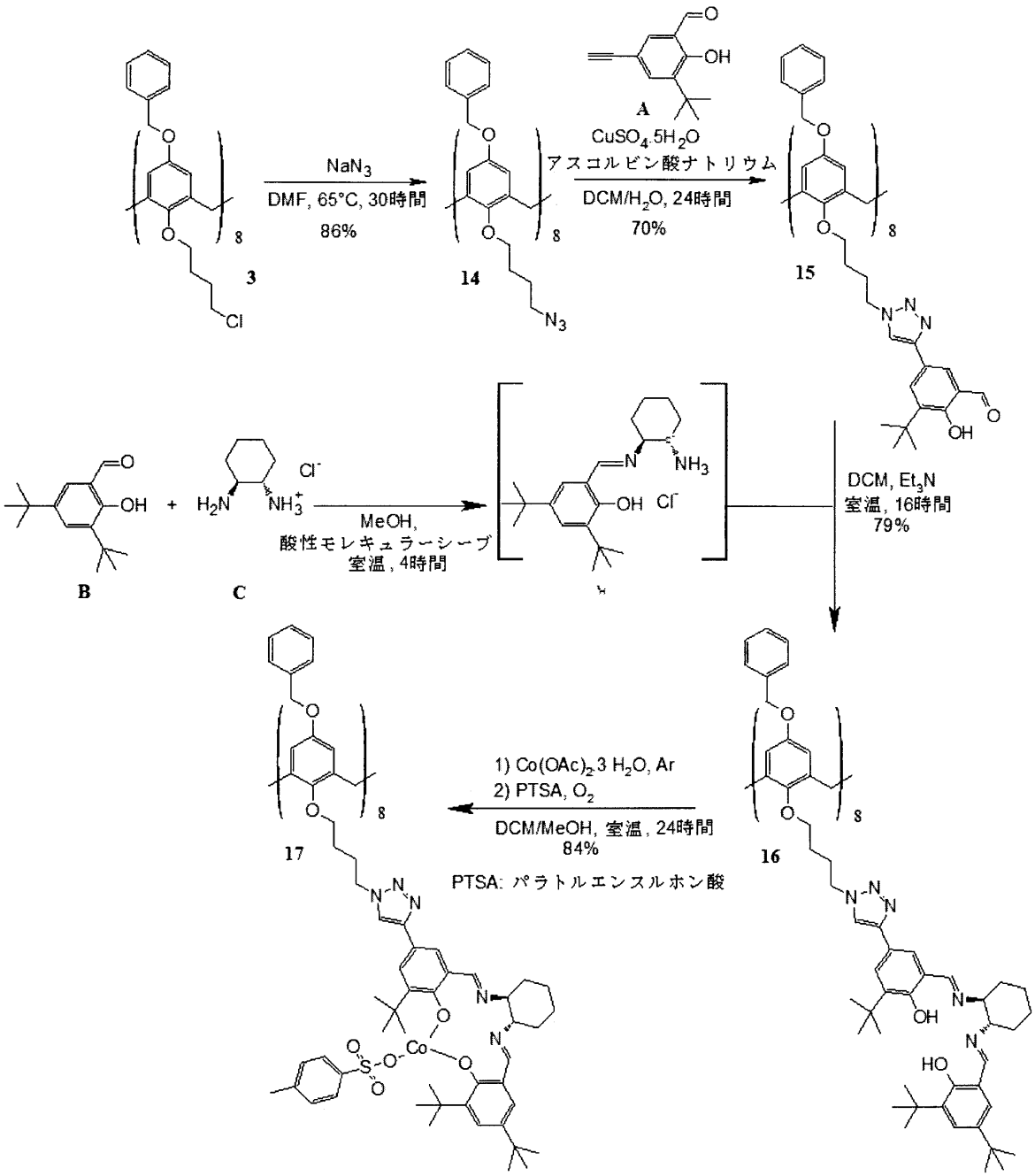
スキーム３：

【化５２】



スキーム４：

【化５３】



【０１００】

実施例１：塩素化前駆体の調製

カリックスアレーン２の調製：

ベンジルオキシフェノール１（２００ｇ、１ｍｏｌ）、パラホルムアルデヒド（７８．７ｇ）及びキシレン（２Ｌ）を装填し、その媒体をアルゴン下に置いた。ｔ－ＢｕＯＫ（７．３９ｇ、６５．９ｍｍｏｌ）を装填し、真空－アルゴンサイクルを実施した。混合物を強力な撹拌下で８時間還流させ、形成した水をディーンスターク水分離装置で収集した。混合物を室温に冷却し、キシレンを減圧下で蒸発させた。固体残留物を３ＬのＴＨＦ中で激しい撹拌下で４５℃で加熱し、濾過し、５００ｍｌのＴＨＦですすいだ。ケーキを２．５ＬのＴＨＦ中に４５℃で３０分間激しく撹拌しながら分散させた。１ＬのＴＨＦを蒸発させ、ＴＨＦ／ＨＣｌ（３３％）（２００／５０ｍｌ）の溶液を添加した。混合物を室温で３０分間撹拌し、濾過し、２５０ｍｌのＴＨＦですすいだ。粉砕後、生成物を空気下で一晩乾燥させ、次いで回転羽根ポンプを使用して数時間乾燥させた。１６９．５ｇの非

常に純粋な生成物が得られた（収率：８０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ６，ｐｐｍ）：８．６７（ｓ，８Ｈ），７．３０（ｍ，４０Ｈ），６．５８（ｓ，１６Ｈ），４．８０（ｓ，１６Ｈ）；３．７７（ｓ，１６Ｈ）。ｍ／ｚ（ＭＡＬＤＩ，マトリックスＤＨＢ）：１７１９．６２［Ｍ＋Ｎａ$^{+}$］（計算値＝１６９７．６７）。

【０１０１】

カリックスアレーン３の調製：

粉砕したベンジルオキシカリックス［８］アレーン２（６０ｇ、３５．３ｍｍｏｌ）を装填し、次いで、１－ブロモ－４－クロロブタン（５２０ｍｌ、３ｍｏｌ）及びＤＭＦ（９０ｍｌ）をアルゴン下で添加した。混合物を４０℃に加熱し、撹拌を停止し、水素化ナトリウムの３分の１（２２．６ｇ、５．６５．１０$^{-1}$ｍｏｌ）を添加した。混合物をアルゴン下に置き、撹拌を徐々に開始させた。残りの水素化ナトリウムを２回に分けて添加し、各添加の間隔は１時間３０分であった。混合物を翌朝まで３０℃で反応させた。３５０ｍｌのジクロロメタンを添加し、混合物をセライトで濾過し、２００ｍｌのジクロロメタンですすぎ、溶媒を減圧下で６０℃で蒸発させる。２Ｌのメタノールを添加し、固体を激しく撹拌しながら２４時間分散させた。混合物を濾過し、ケーキを空気中で数時間乾燥させ、次いで羽根ポンプで乾燥させた。２Ｌのエタノールを添加し、固体を激しく撹拌しながら２４時間分散させる。混合物を濾過し、ケーキを空気中で数時間乾燥させ、次いでロータリー羽根ポンプを使用して乾燥させた。８０ｇの純粋な白色固体が得られた（収率＝９３％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ６，ｐｐｍ）：７．１５（ｍ，４０Ｈ），６．５１（ｓ，１６Ｈ），４．６９（ｓ，１６Ｈ），３．８９（ｓ，１６Ｈ），３．５６（ｍ，１６Ｈ），３．４７（ｔ，１６Ｈ，^{3}Ｊ（Ｈ，Ｈ）＝６．４Ｈｚ），１，７５（ｍ，１６Ｈ），１．６５（ｍ，１６Ｈ）。^{13}Ｃ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ６，ｐｐｍ）：１５５．１７，１４９．８３，１３８．０８，１３５．６７，１２９．３４，１２８．７４，１２８．６４，１１５．７５，７３．３８，７０．２６，４６．２９，３０．９１，３０．２０，２８．３５。ｍ／ｚ（ＥＳＩ，ＤＣＭ－イソプロパノール、ポジティブモード）：２４３９．８５［Ｍ＋Ｎａ$^{+}$］。

【０１０２】

実施例２：リン配位子の調製

リン配位子４

カリックスアレーン３（１０ｇ、４．１３ｍｍｏｌ）を反応器に装填し、真空下で３０分間乾燥させ、続いてアルゴン下でＴＨＦ（１７ｍｌ）を添加した。溶液を－２０℃に冷却し、ＫＰＰｈ$_{2}$の溶液（７０．２ｍｌ、ＴＨＦ中０．５Ｍ、３５．１ｍｍｏｌ）を徐々に添加した。溶液を室温で４時間撹拌し、続いてＤＣＭ（２０ｍｌ）を添加した。混合物をセライトを通して濾過し、ＤＣＭですすいだ。濾液を蒸発乾固し、残留物をジエチルエーテルで摩砕し、濾過した。ケーキをペンタンで摩砕し、濾過した。生成物を真空下で乾燥させて１４．２ｇの淡黄色生成物を得た（収率：９５％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：７．３９～７．３３（ｍ，４０Ｈ），７．２６～７．２３（ｍ，４０Ｈ），７．００（ｓ，３０Ｈ），６．４５（ｓ，１６Ｈ），４．４３（ｓ，１６Ｈ），３．８８（ｓ，１６Ｈ），３．６０（ｍ，１６Ｈ），２．０９～１，９７（ｍ，１６Ｈ），１，７８（ｍ，１６Ｈ），１，５７（ｍ，１６Ｈ）。^{31}Ｐ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：－１６．３３（ｓ）。

【０１０３】

実施例３：イミダゾリウム塩（複素環Ｎ－カルベン配位子の前駆体）の調製

配位子ＩＭｅｓ．ＨＣｌ５：

カリックスアレーン３（１０．１ｇ、４．２ｍｍｏｌ）及びメシチルイミダゾール（２５ｇ、１３４．２ｍｍｏｌ）を装填した。反応器をアルゴン雰囲気下に置き、次いで無水ＤＭＦを添加した（２００ｍｌ）。３回の真空／アルゴンを実施し、混合物を撹拌しながら１００℃で７～９日間加熱した（反応をＮＭＲによってモニターした）。ＤＭＦを蒸発させ、生成物をＤＣＭ（２００ｍｌ）に溶解し、エーテル（３００ｍｌ）で沈殿させる。得られた褐色固体をジエチルエーテル（３００ｍｌ）で洗浄し、ジエチルエーテル（１０

０ｍｌ）で摩砕し、濾過した。１５．５ｇの褐色固体が得られた（収率＝９７％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，ｐｐｍ）：１０．０４（ｓ，８Ｈ），８．２１（ｓ，８Ｈ），７．９５（ｓ，１６Ｈ），７．０６（ｓ，５６Ｈ），６．４８（ｓ，１６Ｈ），４．６１（ｓ，１６Ｈ），４．３９（ｓ，１６Ｈ），３．８９（ｓ，１６Ｈ），３．７１（ｓ，１６Ｈ），２．８９（ｓ，３２Ｈ），２．７３（ｓ，３２Ｈ），２．２８（ｓ，２４Ｈ），２．０３（ｓ，１６Ｈ），１．６６（ｓ，４８Ｈ），１．６５（ｓ，１６Ｈ）。ｍ／ｚ（ＥＳＩ，ポジティブモード）：９４２．４９［Ｍ＋４Ｎａ$^{+}$］／４（計算値＝９４２．５０）１２６８．３１［Ｍ＋３Ｎａ$^{+}$］／３（計算値＝１２６８．４８），１９２０．４５［Ｍ＋２Ｎａ$^{+}$］／２（計算値＝１９２０．４５）。

【０１０４】

配位子ＩＰｒ．ＨＢｒ６：

カリックスアレーン３（３ｇ、１．２４ｍｍｏｌ）、ジイソプロピルイミダゾール（４．２４ｇ、１８．５７ｍｍｏｌ）及び臭化ナトリウム（１２．６５ｇ、１２４ｍｍｏｌ）をアルゴン下で反応器内に入れた。３０ｍｌの無水ＤＭＦを添加した。３回の真空／アルゴンを実施し、混合物を８０℃で４日間加熱した。ジクロロメタン（２０ｍｌ）を添加し、混合物をセライトを通して濾過した。溶液を蒸発乾固し、得られた白色固体を最小限のジクロロメタンに溶解した。生成物をジエチルエーテル（８０ｍｌ）で沈殿させ、濾過し、エーテルですすぎ、ケーキを真空中で乾燥させた。４．６２ｇの白色生成物が得られた（収率：８１％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，ｐｐｍ）：９．８７（ｓ，８Ｈ），８．２１（ｓ，８Ｈ），８．１２（ｓ，８Ｈ），７．６１（ｔ，８Ｈ），７．４２（ｄ，１６Ｈ），７．０２（ｓ，４０Ｈ），６．５２（ｓ，１６Ｈ），４．５６（ｓ，１６Ｈ），４．４２（ｓ，１６Ｈ），３．７９～３．８７（ｍ，３２Ｈ），２．１９（クインテット，１６Ｈ），２．０７（ｓ，１６Ｈ），１．７１（ｓ，１６Ｈ），１．０８（ｓ，９６Ｈ）。ｍ／ｚ（ＥＳＩ，ポジティブモード）：１０７１．２９［Ｍ－３Ｂｒ］$^{3+}$／３（計算値＝１０７１．０３），１４５５．０３［Ｍ－３Ｂｒ］$^{3+}$／３（計算値＝１４５４．６８）。

【０１０５】

実施例４：サレン配位子の調製

中間体１４：

カリックスアレーン３（１０ｇ、４．１３ｍｍｏｌ）及びアジ化ナトリウムＮａＮ$_{3}$（６．８ｇ、１０３ｍｍｏｌ）を反応器に導入した。混合物を真空下で３０分間乾燥させ、無水ＤＭＦ（５０ｍｌ）をアルゴン下で添加し、３回の真空／アルゴンサイクルを適用して媒体を不活性化した。溶液を６５℃で３０時間撹拌し、室温に冷却した。飽和ＮａＣｌ溶液を添加して生成物を沈殿させ、これを次いで濾過した。得られた白色固体を水、メタノール、及び最後にペンタンで数回洗浄し、真空下で乾燥させて８．８ｇの白色粉末を得た（収率：８６％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：７．１７（ｓ，４０Ｈ），６．５５（ｓ，１６Ｈ），４．６７（ｓ，１６Ｈ），３．９５（ｓ，１６Ｈ），３．６２～３．６５（ｍ，１６Ｈ），３．２０～３．１７（ｍ，１６Ｈ），１．６９（ｂｓ，３２Ｈ）。^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：１５４．７；１４８．９；１３７．０；１３４．８；１２８．３；１２７．７；１２７．５；１１４．９；７２．９；６９．７；５１，２；３０．２；２７．４；２５．８。ｍ／ｚ（ＥＳＩ，ポジティブモード）：２４９６．１６２６［Ｍ＋Ｎａ$^{+}$］（計算値＝２４９６．１７１０）。

【０１０６】

中間体１５：

カリックスアレーン１４（１．２１ｇ、０．４９ｍｍｏｌ）及びアルキンＡ（０．８９４ｇ、４．４２ｍｍｏｌ）をアルゴン雰囲気下で反応器内に入れ、ジクロロメタン（１５ｍｌ）を添加した。硫酸銅五水和物ＣｕＳＯ$_{4}$・５Ｈ$_{2}$Ｏ（０．１１ｇ、０．４４２ｍｍｏｌ）及びアスコルビン酸ナトリウム（０．１６７ｇ、０．８８ｍｍｏｌ）の水溶液（１５ｍｌ）を反応器に添加した。二相溶液をアルゴン下で室温で２４時間撹拌した。ジクロロメタン（２０ｍｌ）を添加し、二相溶液を炭酸水素ナトリウムＮａＨＣＯ$_{3}$の飽和溶液

（３５ｍｌ）で洗浄した。水相をジクロロメタン（３０ｍｌ）で３回抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、蒸発させた。得られた固体を最少量のジクロロメタンに溶解し、エーテルで沈殿させ、濾過し、真空下で乾燥させた。５ｇの黄色固体が得られた（収率＝７５％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：１１．７４（ｓ，８Ｈ），９．８５（ｓ，８Ｈ），８．３７（ｓ，８Ｈ），７．８６（ｓ，８Ｈ），７．８９（ｓ，８Ｈ），７．０２（ｓ，４０Ｈ），６．４５（ｓ，１６Ｈ），４．５８（ｂｓ，１６Ｈ），４．２７（ｂｓ，１６Ｈ），３．８５（ｂｓ，１６Ｈ），３．５５（ｂｓ，１６Ｈ），１，９１（ｂｓ，１６Ｈ），１．５５（ｂｓ，１６Ｈ），１．３０（ｓ，７２Ｈ）。^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：１９７．２；１５８．４；１５２．９；１４７．５；１４４．４；１３６．７；１３５．７；１３３．５；１２９．５；１２７．４；１２７．０；１２６．４；１２６．３；１２１，３；１１９．６；１１９．５；１１３．５；７１．３；６８．０；４８．３；３３．４；２７．８；２７．７；２５．６；２５．５。ｍ／ｚ（ＭＡＬＤＩ，ＤＣＴＢマトリックス）：４２２３．０１［Ｍ＋Ｃｓ$^{+}$］（計算値＝４２２２．８８）。元素分析：Ｃ＝７２．７％（計算値＝７２．３％），Ｈ＝６．５％（計算値＝６．６％），Ｎ＝８．２％（計算値＝７．７％），Ｏ＝１２．５％（計算値＝１１．５％）。

【０１０７】

配位子１６：

反応器内にアルゴン下でシクロヘキサンジアミンＣの一塩化アンモニウム（０．３６６ｇ、２．４３ｍｍｏｌ）、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシベンズアルデヒドＢ（０．５６９ｇ、２．４３ｍｍｏｌ）及び３Ａモレキュラーシーブ（１ｇ）を装填し、続いて無水メタノール（２０ｍｌ）を装填した。反応物を室温で４時間撹拌し、次いで無水ジクロロメタン（３０ｍｌ）中のカリックスアレーン１５（１．１ｇ、０．２７ｍｍｏｌ）の溶液をアルゴン下で添加した。トリエチルアミン（０．９６５ｍｌ、７．０２ｍｍｏｌ）をアルゴン下で添加し、混合物を室温で１６時間撹拌した。溶液をセライトを通して濾過し、蒸発させた。得られた固体をメタノール及びエタノールで洗浄した。黄色固体を最小限のジエチルエーテルに溶解し、エタノールで沈殿させた。固体を濾過し、真空下で乾燥させて１．４ｇの黄色固体を得た（収率：７９％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：１４．１２（ｓ，８Ｈ），１３．５８（ｓ，８Ｈ），８．２８（ｓ，８Ｈ），８．１９（ｓ，８Ｈ），７．６８（ｓ，８Ｈ），７．６１（ｓ，８Ｈ），７．４３（ｓ，８Ｈ），７．０３～６．９５（ｍ，４０Ｈ），６．４６（ｓ，１６Ｈ），４．５５（ｂｓ，１６Ｈ），４．１３（ｂｓ，１６Ｈ），３．８６（ｂｓ，１６Ｈ），３．５４（ｂｓ，１６Ｈ），３．２４（ｂｓ，１６Ｈ），１．７９－１．８８（ｍ，４８Ｈ），１．７９（ｍ，４８Ｈ，１．３８（ｓ，７２Ｈ），１．３６（ｓ，７２Ｈ），１．２０（ｓ，７２Ｈ）^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，ｐｐｍ）：１６６．０；１６５．３；１６０．７；１５８．０；１５４．９；１４９．０；１４７．６；１４０．１；１３７，９；１３６．９；１３６．５；１３４．９；１２８．４；１２７．８；１２７．６；１２７．１；１２７．０；１２６．１；１２０．７；１１９．０；１１８８；１１７．９，１１５．２；７２．９；７２．６；７１．９；６９．９；５０．１；３５．１；３５．０；３４．１３；３３．２；３３．１；３１．５；３０．３；２９．５；２９．４；２７．３；２４．３ｍ／ｚ（ＭＡＬＤＩ，ＤＣＴＢマトリックス）：６７２４［ｍ＋Ｃｓ$^{+}$］（計算値＝６７２１）元素分析：Ｃ＝７５．７％（計算値＝７４．５％），Ｈ＝７．９％（計算値＝７．９％），Ｎ＝８．３％（計算値＝８．５％），Ｏ＝７．９％（計算値＝７．７％）。［ａ］$_{D}^{20}$＝＋１０５．３４（ｃ＝ＣＨＣｌ$_{3}$中０．００２Ｍ）。

【０１０８】

実施例５：触媒の調製

ロジウム触媒７の調製：

カリックスアレーン３（３．２８ｇ、０．９ｍｍｏｌ）及びクロロ（１，５－シクロオクタジエン）ロジウム（Ｉ）二量体（１．８７ｇ、３．８ｍｍｏｌ）を反応器に導入し、

真空中で乾燥させた。アルゴン下で３０ｍｌの無水ジクロロメタンを添加し、反応媒体を室温で２時間放置した。混合物を濾紙で濾過し、ジクロロメタンを蒸発させた。残留物を最少量のジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルで沈殿させた。４．０５ｇの黄橙色粉末が得られた（収率：８０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （CD_2Cl_2，ｐｐｍ）：７．６４（ｍ，４Ｈ），７．３２（ｍ，４８Ｈ），７．０１（ｓ，４０），６．５６（ｓ，１６Ｈ），５，４１（ｓ，１６Ｈ），４．４８（ｓ，１６Ｈ），３．９７（ｓ，１６Ｈ），３．７９（ｓ，１６Ｈ），３．０５（ｓ，１６Ｈ），１．６６－２．５（ｍ，１４Ｈ）。^{31}Ｐ ＮＭＲ （CD_2Cl_2，ｐｐｍ）：２６．２６（ｄ，J_{P-Rh} ＝ １４８．９ Ｈｚ）。元素分析：Ｃ＝６２．３８％（計算値＝６２．３６％），Ｈ＝５．４７％（計算値＝５．７１％）。

【０１０９】

パラジウム触媒８の調製：

カリックスアレーン５（３ｇ、０．７９ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（３ｇ、２１．７ｍｍｏｌ、３０分間加熱して減圧下で乾燥させた）及び塩化パラジウム（１．５ｇ、８．５ｍｍｏｌ）を反応器に導入した。混合物を真空下で３０分間乾燥させ、次いで２５ｍｌの３－クロロピリジンをアルゴン下で添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを実施し、混合物を撹拌しながら１００℃で４８時間加熱した。溶液を６０ｍｌのジクロロメタンで希釈し、遠心分離し、固体副生物を濾過によって分離し、ジクロロメタン及びクロロピリジンの一部を蒸発させた。次いで、錯体をジエチルエーテルで沈殿させた。白褐色固体が得られ、これを濾過し、ジエチルエーテルで洗浄した。真空中で乾燥させた後、３．６１ｇの生成物が得られた（収率：７８％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ，ｐｐｍ）：８．６３（ｓ，８Ｈ），８．５６（ｄ，８Ｈ），７．９７（ｄ，８Ｈ），７．４９（ｓ，８Ｈ），７．３３（ｓ，１６Ｈ），７．２５（ｓ，８Ｈ），７．０１（ｓ，８Ｈ），６．９７（ｓ，４０Ｈ）。元素分析：Ｃ＝５５．２％（計算値＝５６．５％），Ｈ＝４．６％（計算値＝４．６％），Ｎ＝５．６％（計算値＝５．７％）。

【０１１０】

パラジウム触媒８’の調製：

カリックスアレーン５（０．５ｇ、０．１３ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．７２ｇ、５．２ｍｍｏｌ、３０分間加熱及び真空下で乾燥させた）、ヨウ化カリウム（０．８６３ｇ、５．２ｍｍｏｌ、３０分間加熱及び真空下で乾燥させた）及びヨウ化パラジウム（０．４４３ｇ、１．２３ｍｍｏｌ）。乾燥を真空下で３０分間実施し、５ｍｌのピリジンをアルゴン下で添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを実施し、混合物を撹拌しながら１００℃で４８時間加熱した。溶液を２０ｍｌのジクロロメタンで希釈し、遠心分離した。固体副生成物を濾過によって分離し、ジクロロメタン及びピリジンを蒸発させた。生成物を最少量のジクロロメタンに溶解し、錯体をジエチルエーテルで沈殿させ、濾過し、ジエチルエーテルですすいだ。真空下で乾燥させた後、０．６５５ｇの黄色固体が得られた（収率：７１％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－d_6，ｐｐｍ）：８．４６（ｄ，Ｊ＝４．３ Ｈｚ，１６Ｈ），７．７２（ｍ，８Ｈ），７．４７（ｓ，８Ｈ），７．２７（ｓ，８Ｈ），７．２０－７．２３（ｍ，２４Ｈ），６．９７～７．０３（ｍ，５６Ｈ），（ｓ，４０Ｈ），６．５４（ｂｓ，１６Ｈ），４．５７（ｂｓ，３２Ｈ），３．９８（ｂｓ，１６Ｈ），３．８６（ｂｓ，１６Ｈ），２．２８（ｓ，２４Ｈ），２．１９（ｓ，４８Ｈ），１．７９（ｓ，１６Ｈ）。元素分析：Ｃ＝４６．８９％（計算値＝４７．１３％），Ｈ＝４．０３％（計算値＝４．１８％）Ｎ＝４．６３％（計算値＝４．７１％）。

【０１１１】

パラジウム触媒８’’の調製：

カリックスアレーン５（０．５ｇ、０．１３ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．７２ｇ、５．２ｍｍｏｌ、３０分間加熱で乾燥させた）、臭化カリウム（０．６１９ｇ、５．２ｍｍｏｌ、３０分間加熱及び真空下で乾燥させた）及び臭化パラジウム（０．３３ｇ、１．２３ｍｍｏｌ）を反応器に導入した。乾燥を真空下で３０分間実施し、５ｍｌのピリジン

をアルゴン下で添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを実施し、混合物を撹拌しながら１００℃で４８時間加熱した。溶液を２０ｍｌのジクロロメタンで希釈し、遠心分離した。固体副生成物を濾過によって分離し、ジクロロメタン及びピリジンを蒸発させた。生成物を最少量のジクロロメタンに溶解し、錯体をジエチルエーテルで沈殿させ、濾過し、ジエチルエーテルですすいだ。真空中で乾燥させた後、０．４３１ｇの黄色固体が得られた（収率：５２％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：８．５１（ｓ，１６Ｈ），７．７７（ｓ，８Ｈ），６．９８～７．２４（ｍ，８８Ｈ），６．５３（ｓ，１６Ｈ），４．６３（ｂｓ，３２Ｈ），３．９２（ｂｓ，３２Ｈ），２．２８（ｓ，２４Ｈ），２．１３（ｓ，４８Ｈ），１．９１（ｓ，１６Ｈ）。

【０１１２】

パラジウム触媒９の調製：

カリックスアレーン６（０．３ｇ、６．５．１０$^{-2}$ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ、３０分間加熱及び真空下で乾燥させた）及び臭化パラジウム（０．１５ｇ、０．５５ｍｍｏｌ）を反応器に導入した。乾燥を真空下で３０分間実施し、５ｍｌのピリジンをアルゴン下で添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを実施し、混合物を撹拌しながら１００℃で４８時間加熱した。溶液を２０ｍｌのジクロロメタンで希釈し、遠心分離した。固体副生成物を濾過によって分離し、ジクロロメタン及びピリジンを蒸発させた。生成物を最少量のジクロロメタンに溶解し、錯体をジエチルエーテルで沈殿させ、濾過し、ジエチルエーテルですすいだ。真空中で乾燥させた後、０．３５ｇの黄色固体が得られた（収率：７９％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：８．５１（ｓ，３２Ｈ），７．７６（ｓ，８Ｈ），７．４７（ｓ，２４Ｈ），７．２８－７．３２（ｍ，４０Ｈ），７．０４（ｓ，４０Ｈ），６．５４（ｓ，１６Ｈ），４．５７～４．６６（ｍ，３２Ｈ），３．９３（ｓ，３２Ｈ），２．８３（ｓ，１６Ｈ），２．３４（ｓ，１６Ｈ），１．８４（ｓ，１６Ｈ），１．２４（ｓ，４８Ｈ），０．９１（ｓ，４８Ｈ）。元素分析：Ｃ＝５４．４６％（計算値＝５４．２７％），Ｈ＝４．７８％（計算値＝５，００％）Ｎ＝５，１９％（計算値＝５．２７％）。

【０１１３】

パラジウム触媒１３の調製：

炭酸カリウム（５８６ｍｇ、４．２４ｍｍｏｌ）を反応器に導入し、真空下で加熱しながら乾燥させた。塩化パラジウム（２６１ｍｇ、１．４７ｍｍｏｌ）、カリックスアレーン１２（５００ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ）及び３－クロロピリジン（３ｍｌ）を室温で添加した。３回の真空－アルゴンサイクルを行い、混合物を１００℃で３６時間加熱した。媒体をジクロロメタン（１０ｍｌ）で希釈し、遠心分離し、濾過した。溶媒を蒸発させ、生成物を最小限のジクロロメタンに溶解した。生成物をジエチルエーテル／ペンタンで沈殿させ、濾過した。乾燥させた後、４６９ｍｇの生成物が得られた（６０％の収率）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：８．６５（ｓ，８Ｈ），８．５７（ｓ，８Ｈ），８．０１（ｓ，８Ｈ），７．５４（ｓ，８Ｈ），７．４０（ｓ，８Ｈ），７．３１（ｓ，８Ｈ），６．９７（ｓ，１６Ｈ），６．９１（ｓ，１６Ｈ），４．６８（ｓ，１６Ｈ），４．００（ｓ，１６Ｈ），３．８０（ｓ，１６Ｈ），２．２８（ｓ，４０Ｈ），２．０８（ｓ，４８Ｈ），１．８１（ｓ，１６Ｈ），０．９６（ｓ，７２Ｈ）。元素分析：Ｃ＝５５．５４％（計算値＝５５．４３％）Ｈ＝５．７０％（計算値＝５．５２％）Ｎ＝５．６５％（計算値＝６．０６％）。

【０１１４】

コバルト触媒１７の調製：

アルゴン下の反応器に、カリックスアレーン１６（０．５ｇ、０．０７５ｍｍｏｌ）及びジクロロメタン（１０ｍｌ）を導入し、混合物を完全に溶解するまで撹拌した。無水メタノール（６ｍｌ）中のＣｏ（ＯＡｃ）$_{2}$・３Ｈ$_{2}$Ｏ（０．１８７ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）の溶液をアルゴン下でカリックスアレーン１６の溶液に添加した。反応物を室温で４時間撹拌した。混合物を０℃に冷却し、続いてパラ－トルエンスルホン酸（０．１４３ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）を添加し、更に５ｍｌのジクロロメタンを添加した。反応物を１気圧

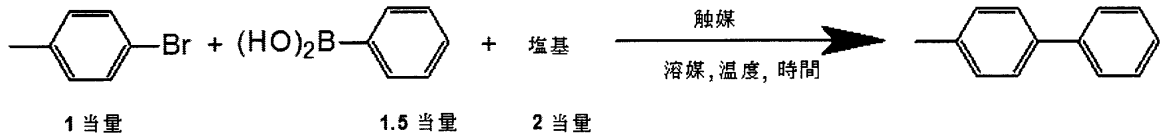
の純酸素下に置き、室温で１６時間撹拌した。溶液を蒸発させ、固体をメタノールで数回洗浄し、真空下で乾燥させた。０．５３４ｇの緑色固体が得られた（収率＝８４％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：８．３７（ｓ，８Ｈ）；８．０３（ｓ，８Ｈ）；７．９１（ｓ，８Ｈ）；７．８１－７．８３（ｍ，１６Ｈ）；７，４６－７，４８（ｍ，３２Ｈ）；７．０３－７．０８（ｍ，５６Ｈ）；６．５４（ｂｓ，１６Ｈ）；４．６４（ｂｓ，１６Ｈ）；４．５１（ｂｓ，１６Ｈ）；３．９２（ｂｓ，８Ｈ）；３．６１（ｓ，２４Ｈ）；３．０５（ｓ，１６Ｈ）；２．２５（ｓ，２４Ｈ）；１．８９－１．９４（ｍ，４８Ｈ），１．７３－１．７４（ｍ，１４４Ｈ），１．４６－１．５６（ｍ，４８Ｈ），１．３０（ｓ，７２Ｈ）。^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－Ｄ$_{6}$，ｐｐｍ）：１６５．２；１６４．７；１６４．６；１６２．２；１５４．４；１４７．０；１４６．４；１４３．４；１４２．１；１３７．９；１３７．２；１３６．５；１３０．８；１２９．７；１２９．４；１２９．０；１２８．４；１２７．８；１２５．９；１１９．７；１１９．０；１１７．６；６９．８；６９．４；４９．７；４９．０；３６．２；３６．１；３４．０；３１，９；３０．８；３０．６；２９．８；２７．２；２４．７；２１：１。カリックスアレーン１７＋５ＣＨ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$について計算された元素分析：Ｃ＝６４．３％（計算値＝６４．８％），Ｈ＝６．５％（計算値＝６．５％），Ｎ＝６．６％（計算値＝６．３％），Ｓ＝２．３％（計算値＝２．９％）。［ａ］$_{D}^{20}$＝＋１０２０．４°（ｃ＝ＤＭＦ中８．１０$^{-5}$Ｍ）。

【０１１５】

実施例６：スズキカップリング反応へのパラジウム触媒の使用

実施例６．１：ブロモトルエンとフェニルボロン酸とのカップリング

【化５４】



1当量　1.5当量　2当量

標準プロトコル：触媒８（７．４ｍｇ、１．１０$^{-5}$ｍｏｌ、１ｍｏｌ％）、フェニルボロン酸（１８２．９ｍｇ、１．５．１０$^{-3}$ｍｏｌ、１．５当量）及び三塩基性リン酸カリウム（４２４．５ｍｇ、２．１０$^{-3}$ｍｏｌ、２当量）を反応器に導入した。混合物を真空下で１０分間乾燥させ、ブロモトルエン（１７１ｍｇ、１．１０$^{-3}$ｍｏｌ、１当量）を添加した。媒体をアルゴン下に置き、無水エタノール（２ｍｌ）を添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを行い、混合物を撹拌しながら４０℃で２時間加熱した。反応をガスクロマトグラフィによってモニターした。ジハロゲン化基質をカップリングする場合、ボロン酸及び塩基の当量数を修正した。１，２－ジブロモベンゼンの場合：３当量の塩基及びボロン酸；１，９－ジブロモアントラセン及び１，２－ジクロロベンゼンの場合：３当量の塩基、２．５当量のボロン酸。

【０１１６】

触媒の温度及び装填に関する触媒８及び９でのスズキカップリングの結果を表１及び１’に示す。

【０１１７】

溶媒に関する触媒８及び９でのスズキカップリングの結果を表２に示す。

【０１１８】

塩基に関する触媒８及び９でのスズキカップリングの結果を表３に示す。

【０１１９】

触媒に関するスズキカップリングの結果を表４及び４’に示す。

【０１２０】

試薬の濃度に関するスズキカップリング反応の結果を表５に示す。

【０１２１】

表１：温度及び触媒装填。K_3PO_4、ブロモトルエン中０．５Ｍ、ボロン酸中１５当量、エタノール、２時間。

【表２】

温度 (°C)	Pd (mol%)	触媒	転化率 (%)	収率 (%)
27	0.1	8	98	90
		9	91 (95/6 時間)	86
	0.05	8	92 (99/22 時間)	81
	0.01	8	70 (93/22)	
40	0.05	8	97	85
		9	93 (97/23 時間)	84
	0.01	8	91 (96/23 時間)	87
		9	89 (95/23 時間)	82
	0.005	8	81 (92/23 時間)	
80	0.005	8	92	84
		9	97	91
	0.001	8	93	71
		9	91	72

【０１２２】

表１’：温度及び触媒装填。K_3PO_4、ブロモトルエン中０．２５Ｍ、イソプロパノール、触媒８、２３時間。

【表３】

温度 (°C)	Pd (mol%)	転化率 (%)
27	0.5	93
40	2	100
	0.5	100
	0.1	100
	0.05	100
	0.01	95
80	0.01	96
	0.005	98
	0.0025	74

【０１２３】

表２：溶媒の性質。ブロモトルエン中$K_3PO_4$０．２５Ｍ、Ｐｄ＝０．５ｍｏｌ％、２７℃、２時間。

【表４】

溶媒	転化率 触媒 8 (%)	転化率 触媒 9 (%)
MeOH	71 (76/6 時間)	73 (81/6 時間)
EtOH	98	99
EtOH 無水物	99	
EtOH-H_2O 7/1	92 (99/6 時間)	
iPrOH	74 (99/22 時間)	53 (91/22 時間)
PrOH	97 (99/4 時間)	95 (99/6 時間)
t-BuOH	6 (84/22 時間)	2 (66/22 時間)
BuOH	94 (100/6 時間)	95 (99/6 時間)
アセトニトリル	0	0
DMF	0	0
DMF-H_2O 7/1	67 (99/23 時間)	
THF	0	0
THF-H_2O 7/1	10 (17/6 時間)	
トルエン	22 (32/23 時間)	12 (26/23 時間)
トルエン-H_2O 7/1	72 (90/22 時間)	

【０１２４】

表３：塩基の性質。エタノール中ブロモトルエン０．２５Ｍ、Ｐｄ＝０．５ｍｏｌ％、２７℃。

【表５】

触媒	塩基	転化率 (%)	
		時間=2 時間	時間=23 時間
8	K_3PO_4	98	
	K_2CO_3	67	92
	AcONa	15	29
	KOH	53	64
9	K_3PO_4	99	
	K_2CO_3	59	95
	$Bu_4N^+OH^-$	3	64
	AcONa	14	26
	KOH	53	60

【０１２５】

表４：触媒の性質。条件１：K_3PO_4、ブロモトルエン中０．５Ｍ、エタノール、Ｐｄ＝０．００５ｍｏｌ％、８０℃、２時間。条件２：ブロモトルエン中$K_3PO_4$０．２５Ｍ、エタノール、Ｐｄ＝０．５ｍｏｌ％、２７℃、２時間。

【表６】

触媒	条件 1, 転化率 (%)	条件 2, 転化率 (%)
8	92	98
8′	40	
9	97	99
13	85	98

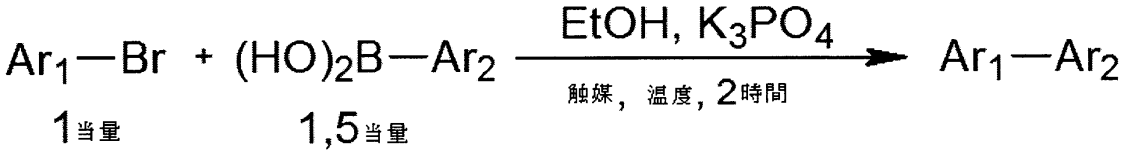
【０１２６】
表４’：触媒の性質。K_3PO_4、ブロモトルエン中０．２５Ｍ、イソプロパノール、Ｐｄ＝０．５ｍｏｌ％、温度、２３時間。
【表７】

触媒	温度 (°C)	Pd (mol%)	転化率 (%)
8	27	0.5	99
9	27	0.5	91
8	40	0.1	100
13	40	0.1	88

【０１２７】
表５：混合物の濃度。K_3PO_4、エタノール、Ｐｄ＝０．５ｍｏｌ％、触媒８、２７℃、２時間。
【表８】

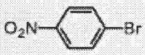
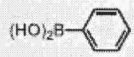
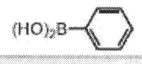
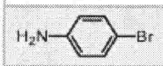
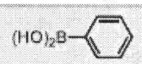
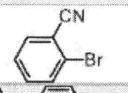
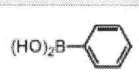
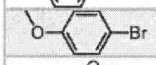
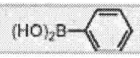
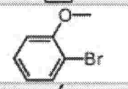
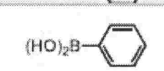
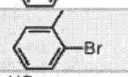
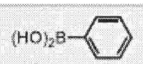
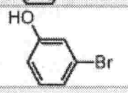
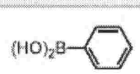
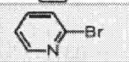
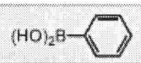
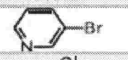
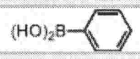
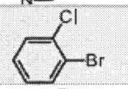
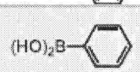
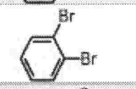
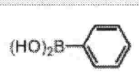
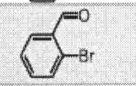
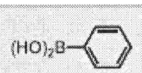
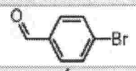
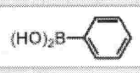
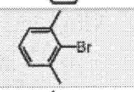
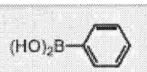
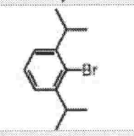
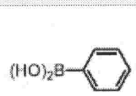
$C_{基質}$ (M)	転化率 (%)
0.125	93 (98/23 時間)
0.25	98
0.5	99

【０１２８】
実施例６．２：様々な臭素化基質と様々なボロン酸とのスズキカップリング
【化５５】

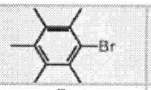
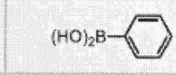
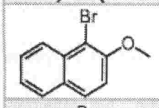
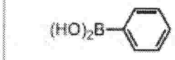
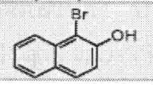
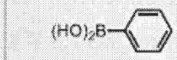
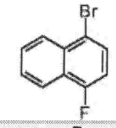
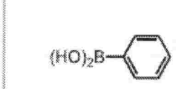
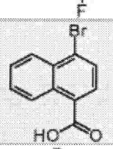
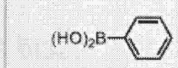
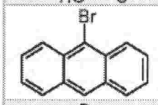
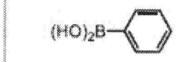
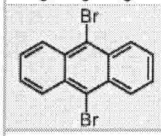
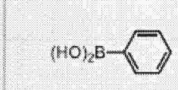
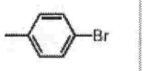
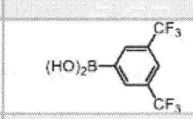
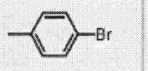
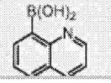
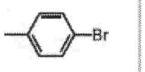
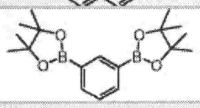
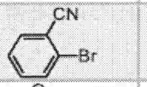
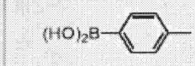
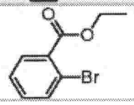
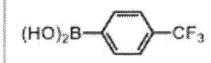


結果を以下の表６に示す。
【０１２９】
表６：様々な臭素化基質とボロン酸とのスズキカップリング反応の転化率、選択率及び収率。K_3PO_4、エタノール、２時間。

【表９－１】

ハロゲン Ar_1-Br	ボロン酸 $(HO)_2B$-Ar_2	温度 (°C)	Pd (mol%)	触媒	C 基質 (M)	転化率 (%)	選択率 (%)	単離収率 (%)
		27	0.05	8	0.25	100		
			0.01	8	0.25	74 (100/5 時間)		
				9	0.25	37 (100/23 時間)		
		40	0.01	8	0.25	100	100	100
		27	0.05	8	0.5	90 (100/4 時間)		
		40	0.01	8	0.5	81 (98/23 時間)	100(100)	
		80	0.01	8	0.5	100	100	
				9	0.5	100	99	
		80	0.1	8	0.5	100		
		80	0.05	8	0.5	97	96	
		80	1	8	0.5	94	97	
				9	0.5	98	98	
		80	1	8	0.5	99	100	
				9	0.5	100	100	
		80	0.5	9	0.5	90	100	
		80	2	8	0.5	89	85	
				9	0.5	95	91	
		80	2	8	0.5	100	99	
		80	0.5	9	0.5	100	77	
		80	2	8	0.5	98	88	
				9	0.5	100	100	
		80	0.5	9	0.5	100	100	
		80	0.05	8	0.5	100	100	
		80	2	9	0.5	100	98	
		80	2	9	0.5	60	51	
		80	2	8	0.5	51	89	

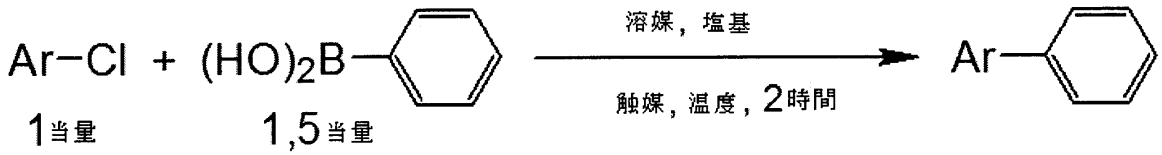
【表９－２】

				9	0.5	74	89	
		80	1	9	0.5	100	95	95
		80	2	9	0.5	73		
		80	0.01	8	0.5	98	100	
		80	0.05	8	0.5	100		
		80	0.01	9	0.25	97	94	
		80	0.2	8	0.25	17		
				9	0.25	99	95	
		80	0.5	8	0.5	98	99	
		80	2	8	0.5	97	98	
		80	0.5	8	0.5	100	85	
		80	0.1	8	0.5	100	95	95
		80	1	8	0.5	19 (90/96 時間)	91 (98)	

【０１３０】

実施例６．３：様々な塩素化基質とフェニルボロン酸とのスズキカップリング

【化５６】

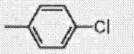
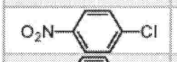
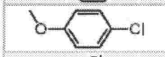
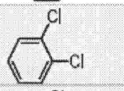
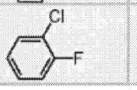


結果を以下の表７に示す。

【０１３１】

表７：様々な塩素化基質とフェニルボロン酸とのスズキカップリング反応の転化率及び選択率。K_3PO_4、溶媒、温度、２時間。

【表１０】

ハロゲン	温度 (°C)	Pd (mol%)	触媒	塩基	溶媒	C 基質 (1 当量) (M)	転化率 (%)	選択率 (%)
	80	2	8	K_3PO_4	EtOH	0.5	57	74
			9	K_3PO_4	EtOH	0.5	43	83
	100	2	8	K_3PO_4	BuOH	0.5	44	
				Cs_2CO_3	DMF/H_2O 70/30	0.25	70 (93/23 時間)	
				Cs_2CO_3	NMP/H_2O 70/30	0.25	49 (76/24 時間)	
	100	0,5	8	K_3PO_4	BuOH	0.5	99	
	100	1	8	K_3PO_4	BuOH	0.5	54	
	100	1	8	K_3PO_4	BuOH	0.25	23	
	80	2	9	K_3PO_4	EtOH	0.5	63	68 M, 32 D
		1	9	K_3PO_4	EtOH	0.5	50	77 M, 24 D
	80	2	8	K_3PO_4	EtOH	0.5	47	95

【０１３２】

実施例６．４：スズキカップリングから得られた生成物中の残留パラジウム含有量に関する研究

次に、使用した全てのガラス器具を硝酸で洗浄し、超純水ですすいだ。スズキカップリングは、１ｍｍｏｌから始めて実施例６．１に示されたプロトコルに従って実施した。２時間の反応後、反応媒体を冷却し、撹拌せずに室温で３０分間放置した。次いで媒体をグレード５の濾紙で濾過し、ケーキをエタノールですすいだ。濾液を真空下で濃縮し、ジエチルエーテルまたは酢酸エチル（１０ｍｌ）を添加し、続いて水を添加した。次いで水相を３×１０ｍｌのジエチルエーテルまたは酢酸エチルで抽出した。有機相を組み合わせ、乾燥させ、真空下で濃縮した後、生成物を真空下で２００℃で１時間蒸発させた。還流冷却器が取り付けられたフラスコ内で４ｍｌの濃硝酸を添加することによって残留物を無機化し、これを透明で均質な溶液が得られるまで１時間撹拌しながら還流させた。次いで溶液をＩＣＰ－ＭＳによって分析した。スズキカップリングから誘導された生成物１キログラム当たりのパラジウムのミリグラムで表される金属含有量が得られた。

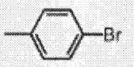
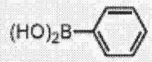
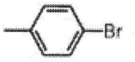
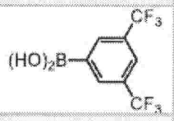
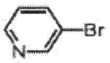
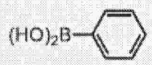
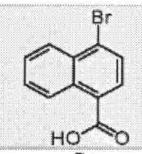
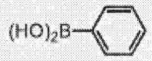
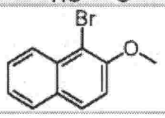
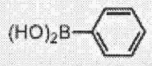
【０１３３】

触媒装填量の関数として得られた結果を表８及び８’に示す：

【０１３４】

表８：スズキカップリングから得られた生成物中の残留パラジウム含有量。K_3PO_4 ０．５Ｍの基質、エタノール、８０℃、２時間。

【表１１】

基質 Ar_1-Br	ボロン酸 $(HO)_2B$-Ar_2	Pd (mol%)	触媒	転化率 (%)	$[Pd]_{生成物}$ (ppm)	パラジウム 非浸出 (%)
		0.5	8	100	10,6	99.7
			9	100	50.8	98.6
			13	100	161,6	95.4
		0.5	8	100	66.3	98.1
		2	8	100	78.7	99.4
		0.05	8	100	13.4	97.2
		1	9	100	31.5	99.6

【０１３５】

表８’：スズキカップリングから得られた生成物中の残留パラジウム含有量。

K_3PO_4、０．２５Ｍのブロモトルエン、１．５当量のフェニルボロン酸、イミダゾーレアノール、触媒８、４０℃、２３時間。

【表１２】

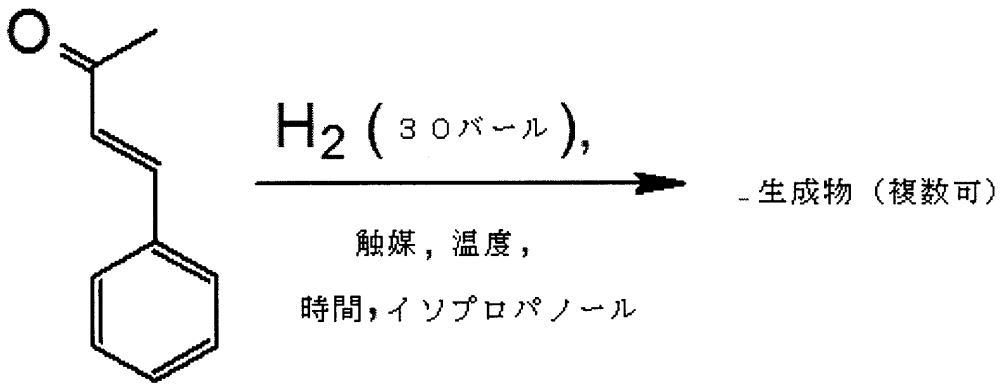
Pd (mol%)	ppm ($mg.kg^{-1}$)
1	10.8
0.5	7.2
0.1	7.9
0.05	4.4

【０１３６】

実施例７：金属錯体の他の用途

実施例７．１：水素化反応におけるロジウム触媒の使用

【化５７】



標準プロトコル：

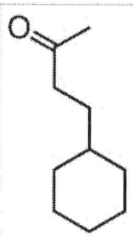
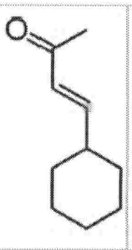
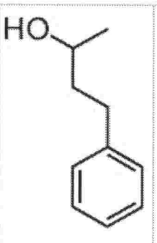
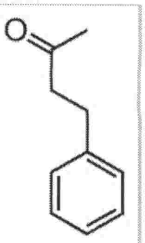
カリックスアレーン7（３．３６ｍｇ、５．５．１０$^{-7}$ｍｏｌ、０．３ｍｏｌ％）、ベンジリデンアセトン（２１４．３ｍｇ、１．４６７．１０$^{-3}$ｍｏｌ）及びイソプロパノール（１０ｍｌ）をオートクレーブに導入した。２回の圧縮（１０バール）／減圧サイクルを実施し、３０バールを注入することによって反応器を二水素雰囲気下に置いた。媒体を室温で撹拌し、その組成をエレクトロスプレー質量分析と組み合わせたガスクロマトグラフィで分析した。結果を以下の表９に示す。

【０１３７】

表９：水素化反応へのロジウム触媒７の使用

溶媒：イソプロパノール

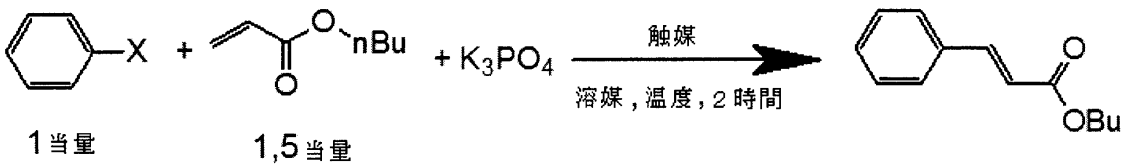
【表１３】

触媒装填量	温度	時間	転化率				
1%	100°C	2 時間	100%	88.6%	11.4%		
0.05%	100°C	2 時間	60%	3.7%		3%	52.6%
1.5%	TA	22 時間	100%	1.2%		2.3%	96.5%
0.3%	TA	22 時間	18%				
		72 時間	100%	5.6%		2.5%	92.1%

【０１３８】

実施例７．２：ヘックカップリングにおけるパラジウム触媒の使用

【化５８】



標準プロトコル：触媒８（７．４ｍｇ、１．２５．１０$^{-3}$ｍｍｏｌ）及び三塩基性リン酸カリウム（４２４ｍｇ、２ｍｍｏｌ）を反応器に導入し、真空下で１０分間乾燥させた。ブロモベンゼン（１０５μｌ、１ｍｍｏｌ）、アクリル酸ブチル（２１３μｌ、１．５ｍｍｏｌ）及び無水ジメチルホルムアミド（４ｍｌ）をアルゴン雰囲気下で添加した。３回の真空／アルゴンサイクルを実施し、混合物を１００℃で１８時間撹拌し、５７％の転化率を得た。

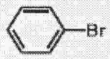
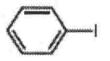
【０１３９】

結果を以下の表１０に示す。

【０１４０】

表１０：ヘックカップリングで得られた転化率。K_3PO_4、０．２５Ｍのアクリル酸ブチル、２時間。

【表１４】

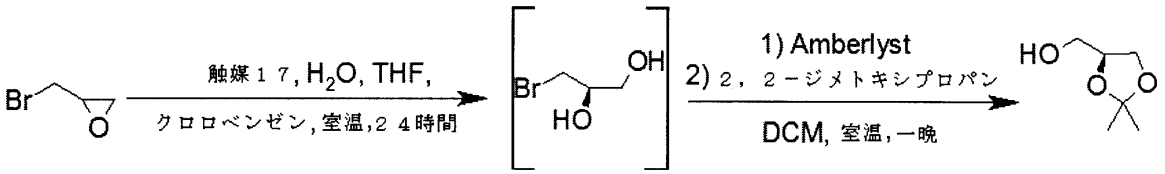
基質	温度 (°C)	Pd (mol%)	触媒	溶媒	転化率 (%)
	100	1	8	DMF	57 (18 時間)
			9	DMF	6 (13/18 時間)
	130	1	8	NMP	62 (22 時間)
				DMF	62 (22 時間)
			9	DMF	86 (24 時間)
		2	8	DMF	56 (18 時間)
	80	1	9	DMF	92 (100/4 時間)
	100	1	8	DMF	100
			9	DMF	100

【０１４１】

実施例７．３：エポキシド開環反応

ｉ．エピブロモヒドリンの開環

【化５９】



触媒１７（３２ｍｇ、０．０３４ｍｍｏｌ、２ｍｏｌ％）、エピブロモヒドリン（０．１４１ｍｌ、１．７ｍｍｏｌ）、クロロベンゼン（０．０５ｍｌ、０．５ｍｍｏｌ）及び０．１９７ｍｌのＴＨＦを反応器に導入した。水（０．０４４ｍｌ、２．５ｍｍｏｌ）を撹拌しながら添加した。反応物を室温で２４時間撹拌し、５ｍｌのジクロロメタン、Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ１５（１６ｍｇ）及び２．２－ジメトキシプロパン（０．４１８ｍｌ、３．４ｍｍｏｌ）を添加した。撹拌を室温で１８時間継続した。反応をガスクロマトグラフィによってモニターした：アキラルカラムの使用は、転化へのアクセスを提供し、キラルカラムのそれはエナンチオマー過剰（ｅｅ）へのアクセスを提供する。最初の触媒反応の後、触媒１７をジエチルエーテルで沈殿させ、濾過し、新たなバッチの生成物及び溶媒を用いる新たな触媒反応に再度関与させた。それ故、触媒１７を３回の触媒サイクルを通して評価した。

【０１４２】

結果を以下の表１１に示す。

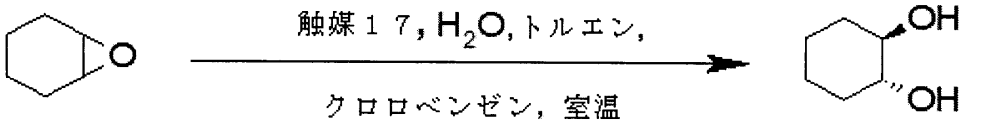
【０１４３】

表１１：エポキシド開環反応で得られた転化率及びエナンチオマー過剰率

【表１５】

	触媒装填量 (mol%)	転化率 (%)	e.e. (%)
サイクル１	2	100	94
サイクル２	2	100	94
サイクル３	2	43	94

【化６０】



６日後の転化率：100%
エナンチオマー過剰率: 76%

【０１４４】

触媒１７（１７ｍｇ、０．０２０ｍｍｏｌ、２ｍｏｌ％）、シクロヘキセンオキサイド（０．１００ｍｌ、０．９９ｍｍｏｌ）、クロロベンゼン（０．０２５ｍｌ、０．２５ｍｍｏｌ）及び０．２１０ｍｌのトルエンを反応器に導入した。水（０．０２１ｍｌ、１．１８ｍｍｏｌ）を撹拌しながら添加した。反応物を室温で６日間撹拌した。反応をガスクロマトグラフィによってモニターした：アキラルカラムの使用は、転化へのアクセスを提供し、キラルカラムの使用はエナンチオマー過剰へのアクセスを提供する。６日後に１００％の転化率が得られ、エナンチオマー過剰率は７６％であった。

【０１４５】

実施例７．４：エピブロモヒドリンの開環から生じる生成物中のコバルトの残留含有量

反応の最後に、ジクロロメタン溶液を蒸発させ、生成物をエーテルで抽出した。懸濁液を濾紙を通して濾過し、濾液を減圧下で蒸発させた。得られた残留物を真空下で２００℃で１時間蒸発させ、４ｍｌの濃硝酸を添加し、これを透明で均一な溶液が得られるまで１時間撹拌しながら還流させた。次いで溶液をＩＣＰ－ＭＳによって分析した。エピブロモヒドリンの開環から生じた生成物１キログラム当たりのコバルトのミリグラムで表される金属含有量が得られた。

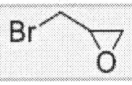
【０１４６】

得られた結果を表１２に示す。

【０１４７】

表１２：反応生成物中の残留コバルト含有量

【表１６】

基質 Ar_1-Br	Co (mol%)	転化率 (%)	$[Co]_{生成物}$ (ppm)
	1	100	1.2

【０１４８】

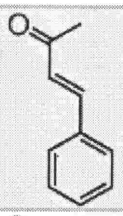
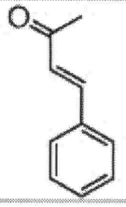
実施例７．５：水素化反応の生成物中の残留ロジウム含有量

反応の最後に、反応媒体を室温で３０分間放置し、濾過し、実施例５．４に記載されたものと同一の無機化プロトコル及び分析を使用した。

【０１４９】

表１３：水素化反応生成物中の残留ロジウム含有量

【表１７】

基質	Rh (mol%)	温度 (°C)	時間 (時)	転化率(%)	$[Rh]_{生成物}$ (ppm)
	0.3	室温	49	98.3	6.2
	0.05	100	3	100	2.4

フロントページの続き

フランス(FR)
弁理士　甲斐 伸二
(74)代理人　100163407
弁理士　金子 裕輔
(74)代理人　100166936
弁理士　稲本 潔
(74)代理人　100174883
弁理士　冨田 雅己
(74)代理人　100189429
弁理士　保田 英樹
(74)代理人　100213849
弁理士　澄川 広司
(72)発明者　ユク，ヴァンサン，ジェルマン
フランス、９１４００ オルセー、サンティエ ド ラ ヴォワ ヴェルト、１４
(72)発明者　マルティニ，シリル，オーギュスト，ロジェ
フランス、９１１４０ ヴィルボン シュル イヴェット、リュ バスティアン ルパージュ、８
(72)発明者　アブデラ，アブラハム
フランス、９１１９０ ジフ シュル イヴェット、リュ ド ラ クロワ グリニョン、１
(72)発明者　シュルツ，エマニュエル
フランス、７８４７０ サン レミ レ シュヴルーズ、アヴェニュ ド ラ テラス、１６

合議体
審判長　井上 典之
審判官　瀬良 聡機
審判官　小石 真弓

(56)参考文献
特開平２－２２９１９８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０５０３００（WO，Ａ１）
国際公開第２００８／１２４４６８（WO，Ａ１）
特開２００５－２５５５６４（ＪＰ，Ａ）
Ｆ．Ａｒｎａｕｄ－Ｎｅｕ 外7名、Ｃｈｅｍ．Ｅｕｒ．Ｊ、１９９９年、５、Ｎｏ．１、ｐ．１７５～１８６
Ｌａｄａ Ｎ．Ｐｕｎｔｕｓ 外3名、Ｅｕｒ．Ｊ．Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、２００７年、ｐ．２３１５～２３２６

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D,C07F,B01J
CAPLUS/REGISTRY STN