

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4964772号
(P4964772)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012.4.6)

(51) Int. Cl.

F |

C08G 77/04 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

C08G 77/04
C08L 83/04

請求項の数 8 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2007-524235 (P2007-524235)
(86) (22) 出願日	平成17年7月26日 (2005. 7. 26)
(65) 公表番号	特表2008-508406 (P2008-508406A)
(43) 公表日	平成20年3月21日 (2008. 3. 21)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/008189
(87) 國際公開番号	W02006/013060
(87) 國際公開日	平成18年2月9日 (2006. 2. 9)
審査請求日	平成20年7月25日 (2008. 7. 25)
(31) 優先権主張番号	0417345.6
(32) 優先日	平成16年8月4日 (2004. 8. 4)
(33) 優先権主張國	英國 (GB)
(31) 優先権主張番号	0426622.7
(32) 優先日	平成16年12月4日 (2004. 12. 4)
(33) 優先権主張國	英國 (GB)

(73) 特許権者 507036865
　　フォスフォニックス リミテッド
　　イギリス イー1 4エヌエス ロンドン
　　マイル エンド ロード ユニヴァーシ
　　ティー オブ ロンドン クイーン メア
　　リー ケミストリー デパートメント
(74) 代理人 100082005
　　弁理士 熊倉 穎男
(74) 代理人 100084009
　　弁理士 小川 信夫
(74) 代理人 100084663
　　弁理士 稲田 篤
(74) 代理人 100093300
　　弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

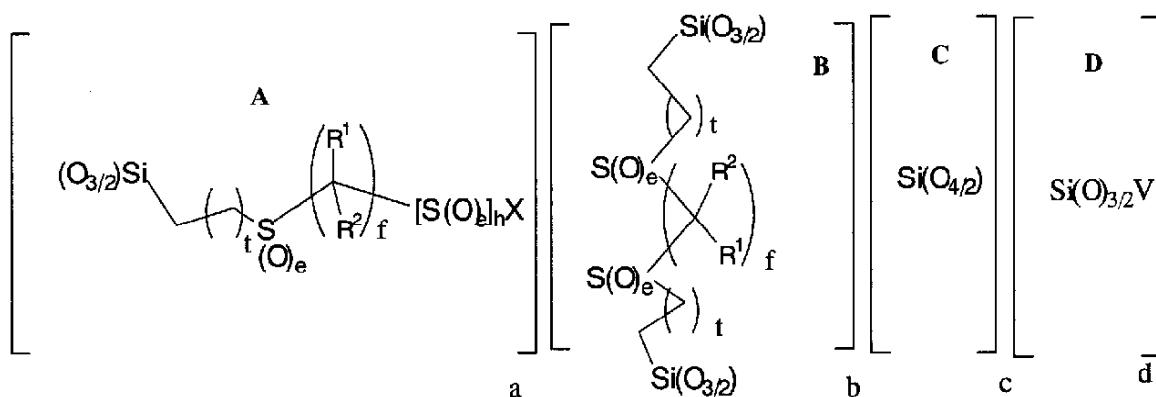
(54) 【発明の名称】置換有機ポリシロキサン類及びそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 1 の化合物：

【化 1】



{式中、Xは、R¹、二つのA¹成分に結合する基-[CO₂(CH₂)_nCO₂]- (A¹は、Xを有しないAであり、nは2~4である)、C(=W)R、(CR³Z)、CHR³Z、OH、O(M⁺)_{1~g}及びOC(=W)R(式中、Wは酸素、硫黄、NR⁴及びNNR⁴R⁵から選ばれ、ZはOR⁶、NR⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、R¹はR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1~g}、NR⁶R⁷、NHNR⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、水素、線状又は分岐のC_{1~40}-アルキル基、C_{2~40}-アルケニル基、C_{2~40}-アルキニル基、アリール

基及び C_{1-40} -アルキルアリール基からそれぞれ選ばれる)から選ばれ; Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンであり、Vは C_{1-40} -アルキル基、 C_{2-40} -アルケニル基又は C_{2-40} -アルキニル基又はアリール基又は C_{1-40} -アルキルアリールスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミン又はポリアルキルアミン又はホスフィン又は他のリン含有基であり; eは、整数の0~2であり; fは、整数の1~100であり、gは整数の1~4であり、iは整数の0~6であり、tは整数の1~20であり; hは0又は1であり:

シリケート酸素原子の遊離原子価は以下の一つ以上により飽和されており:

一般式1の他の基のシリコン原子、水素、線状又は分岐の C_{1-12} -アルキル基、又は末端基 $R^8_3M^1O_{1/2}$ により、又は架橋メンバーにより、又は鎖 $R^8_qM^1(OR^9)_mO_{k/2}$ 又は $Al(OR^9)_{3-p}O_{p/2}$ 又は $R^8Al(OR^9)_{2-r}O_{r/2}$; (式中、 M^1 はSi又はTiである); 10

R^9 は、線状又は分岐の C_{1-40} アルキル基、アリール基又は C_{1-40} -アルキルアリール基であり; R^8 は、線状又は分岐の C_{1-40} -アルキル基又はアリール基又は C_{1-40} -アルキルアリール基であり;

kは、整数の1~3であり、qは整数の1~2であり、mは整数の0~2であり;

$m+k+q=4$ であるようにし;

pは、整数の1~3であり; rは、整数の1~2であり;

又は、金属がジルコニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、ニッケル又はラントニドの場合、他の公知のオキソ金属架橋系であり、

i) bが0の場合、a:cの比が0.00001~100,000で変わり、一般式 $A_aB_bC_cD_d$ においてA及びCの両方が常に存在し、ii)bが1以上の場合、比a:bが0.00001~100,000で変わり、一般式 $A_aB_bC_cD_d$ においてA及びBが常に存在するようになる、a、b、c及びdは整数である。} 20

【請求項2】

一つ以上の末端基又は架橋又はポリマー鎖が、 $R^8_2SiO R^9O_{1/2}$ 、 $R^8SiO_{1/2}$ 又は $R^8_2SiO_{2/2}$ 又は $TiO_{4/2}$ 又は $R^8TiO_{3/2}$ 又は $R^8_2TiO_{2/2}$ 又は $AlO_{3/2}$ 又は $R^8AlO_{2/2}$ から選ばれ、 R^8 及び R^9 が請求項1に定義の通りである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

金属複合体 $M(L)_j$ (Mはコバルト、マンガン、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ及びロジウムから選択されるラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導され、酸化状態0~4であり、Lは、ハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアニド、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシから選ばれる一つ以上のリガンドであり、jは整数の0~8である)を含み、一般式1の化合物が前記金属複合体に結合している、請求項1又は2に記載の化合物。 30

【請求項4】

Xが、 R^1 、 $C(=W)R$ 又は $(CR^3Z)_iCHR^3Z$ 又は OH から選ばれ(式中、Wは酸素であり、Zは OR^6 、 S 、 R^6 又は NR^6R^7 であり、Rは R^6 、 OR^6 、 $O(M^{+9})_{1/9}$ 、 NR^6R^7 、 $NHNR^6R^7$ 又は SR^6 であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素、線状又は分岐の C_{1-12} -アルキル基、 C_{2-6} -アルケニル基又は C_{2-6} -アルキニル基、アリール基又は C_{1-12} -アルキルアリール基であり、Mはコバルト、マンガン、ニッケル、パラジウム、プラチナ及びロジウムから選択されるラントニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンである)、Vは C_{1-6} -アルキル基、 C_{2-6} -アルケニル基又は C_{2-6} -アルキニル基又はアリール基であり、eは、整数の0~2であり; fは、整数の1~6、gは整数の1~4であり、iは整数の0~2であり、hは0~1である、請求項1~3のいずれか1項に記載の化合物。 40

【請求項5】

Xが R^1 であり、 R^1 がそれぞれ水素、線状又は分岐の C_{1-12} -アルキル、 C_{2-6} -アルケニル又は C_{2-6} -アルキニル基、アリール基又は C_{1-12} -アルキルアリール基であり、ここでアリール基は1以上のスルホン酸基を含み、Vが C_{1-6} -アルキル基、 C_{2-6} -アルケニル基又は C_{2-6} -アルキニル基又はアリール基であり; eが、整数の0~2であり; fが、整数の1~6であり; hが0~1である、請求項4に記載の化合物。

【請求項6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を供給ストリームと接触させ：
 i) 供給ストリームの成分の触媒変換により化学反応を効率化するか；
 ii) ストリームから供給ストリームの成分を除去するか；又は
 iii) イオン交換方法において、供給ストリーム中のイオン種を除去することを含む供給材料の処理方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及びキャリヤーを含む抗菌組成物。

【請求項 8】

白金、パラジウム、プラチナ、ニッケル金属又はイオンのスカベンジャーであって、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を含むスカベンジャー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規有機ポリシロキサン類、及び、例えば、不均一系触媒、触媒担体、カチオン交換体及びアニオン交換体、有機化合物及び無機化合物のスカベンジャー、固相精製又は抽出材料、生物分子の固定化材料、抗菌剤、親水性修飾因子、防炎剤、帯電防止剤；生物医学的装置用コーティング、撥水フィルム及びコーティング、固相合成材料及びクロマトグラフィー材料のためのそれらの使用に関する。また、本発明は、それらの新規生成物の前駆体及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

官能性固形物の使用は、幾つかの異なる応用、例えば溶液相合成、固相合成、固相抽出、触媒、触媒担体、生成物精製及び生物分子の固定化に関し、急速に伸びている。これらの応用において、官能性固形物の利点は、操作の容易性、媒体の残部からのろ過による単純な分離及び再生及び再利用にある。これらの官能性固形物に対する重要な要求としては、広範囲の操作条件での優れた物理的及び化学的安定性、広い溶媒安定性、速い動態 - 官能基及び望ましい応用のために高い固有活性を有する官能基への迅速かつ容易な到達が挙げられる。さらに、これらの官能性物質の製造は、容易入手可能な試薬により、簡単であるべきである。結局、他の応用に使用され得る異なる官能性物質に、その官能基が容易に変換されることが非常に好都合である。

30

【0003】

より厳しい環境規制の結果として、広範囲の汚染物質、活性医薬成分(API)、溶媒、飲料水及び水性老廃物及び汚染水を含むいくつから、毒性及び有害な化学物質を除去及び回収するためのより効率的な系が要求されてきている。例えば、電子産業では、非常に少量のカチオン及びアニオンの両方を含む超純水が特に必要とされている。他の産業、例えば核産業及び電機めっき産業は、望ましくない金属イオンでひどく汚染された実質的な量の水ベースの溶出液を生じる。医薬産業において、金属触媒は、API又はそれらの中間体の製造にますます使用されている。これら金属の毒性を考えると、非常に低い残留レベルが、APIにおいて達成されるべきである。生物学的評価に関する化合物ライブラリーの調製において、単純かつ迅速な方法が、反応混合物の精製に要求され、最適化及び開発計画をリードするために数千の化合物がスクリーニングされている。

40

【0004】

置換ポリスチレン誘導体は、ある応用範囲に使用されている重要な部類の物質である。そのような様々なポリスチレンベース系の化学的及び物理的特性は、Bio-Rad Life Science Research Products カタログ1998/99、56 ~ 64頁に記載されている。しかし、これらのポリスチレン樹脂の物理的及び化学的特性は不都合であり、例えば、有機ポリマー主鎖のため化学的安定性及び熱的安定性が乏しいと考えられている。さらなる問題、例えば、有機溶媒における膨潤及び萎縮、高度に着色された不必要な副生成物の產生が生じるかも知れない。一般的に、それらの乏しい熱安定性のため、これらのポリスチレン樹脂は、80より高い温度で、いかなる期間も使用不可能であり、従って、それらの応用性が制限され

50

る。さらに、ある範囲の化学的官能基は、これらポリマーの物理的制限のため、及び芳香環に官能基を結合するために使用され得る化学物質の範囲のために、これら有機ポリマーに容易に結合できない。

【0005】

無機ポリマー系、例えば、シリカ、酸化アルミニウム及び酸化チタンは、官能性物質として開示されてきた。活性な官能基又は金属は、これらの系に様々な手段により結合可能である。しかし、官能基が単に物理的に吸着される場合、例えば、使用され得る溶媒の範囲、及び、使用又は静置による官能基の除去に制限がある官能性の低い基の場合、多くの問題が生じる。これは、官能基と担体の表面原子の間のむしろ弱い結合のためと考えられている。骨格に官能基を作ることにより、より強固な物質を提供することが可能であり、また、より高い官能性の基を付加することが可能かも知れない。しかし、このアプローチにおいて、容易に入手可能な出発材料並びにそのような出発物質を製造するための前駆体の明らかな不足が見られる。さらに、入手可能な前駆体からの好適な出発物質の製造に関する合成方法に制限がある。そのような官能性物質を製造するために、新規合成方法並びに出発化合物を提供する必要性がある。

10

【0006】

官能性固形物質は、素早い精製及び作業を補助するために溶液相有機合成で使用される。スカベンジャーとしても知られるこれらの物質は、過剰の試薬及び副生成物を除去することができる。一般的に、スカベンジャーはクエンチされ、過剰又は未反応の試薬及び反応副生成物と選択的に反応させるために溶液に加えられる。官能性物質にここで結合する不需要な化学物質は、単純なろ過により除去される。この単純なプロセスには、液-液抽出、クロマトグラフィ及び結晶化の標準的な精製方法が含まれる。置換ポリスチレン誘導体は、スカベンジャーとしての使用に知られているが、熱安定性の欠如、有機溶媒中の膨潤性及び萎縮性及び官能基の範囲の制限等、多くの制限がある。

20

【0007】

固相合成置換ポリスチレン誘導体は、使用されている主な部類の物質であり、同様のこれらの物質は前記と同じ制限を受ける。この適用のための官能性シリカ物質の使用は、好適な官能性物質の入手可能性により制限されている。

それらの毒性のために、広いスペクトルの汚染生成物、活性医薬成分(API)、溶媒、飲料水及び水性老廃物及び汚染水を含むカチオン及びアニオンの除去及び回収のためのより効率的な系が日々要求されている。有機の、いくつかのフェニル環に結合するスルホネート基を有する部分的に架橋しているポリスチレン主鎖を有するポリマーは、溶液から金属イオンを除去するためのカチオン交換体としての使用が知られている。例えば、ポリマー主鎖の有機性のため、これらの物質の物理的及び化学的安定性及び他の特性は、陽イオン交換体での応用におけるそれらの使用に逆に作用するかも知れない。また、有機リン酸力チオン交換体は、US 5,281,631及びUS 5,449,462に報告されている。これらの物質の製造における供給原料は、高価かも知れず、それらは、それらの物理的及び化学的特性のために応用が制限されている。

30

【0008】

有機ポリシリコン主鎖に結合するスルホン酸基をベースとする強酸性カチオン交換体は、US 4,552,700及びUS 5,354,831に記載されている。報告された物質は、一般式($O_{3/2}Si-R^1-SO_3^-)_xM^X$ で表され、式中 R^1 はアルキル又はシクロアルキル断片であり、Mは水素又は1価~4価の金属イオンであり、酸素原子の自由原子価は、この一般式の他の基のシリコン原子により及び/又は架橋メンバー、例えば $SiO_{4/7}$ 、 $R^1SiO_{4/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 、 $TiO_{4/2}$ 、 $AlO_{3/2}$ 等により飽和されている。一方、これらの物質はカチオン交換体として作用可能であるが、スルホン酸基は、他の官能基と比較して、ある範囲の金属と複合化するそれらの有効性において制限されていることが、一般的に認識されている。さらに、スルホネート基は、それがモノアニオンであり、従って、より多いそれらの官能基が、他の官能基と比較して二価及び多価金属イオンに結合する必要があるという事実により制限されている。また、これらの物質は、製造するのに高価である。本発明者らの前の特許出願PCT/GB 0200069

40

50

において、本発明者らは、ホスホン基を含有する有機ポリシロキサンを報告した。これらの物質は、金属イオンの除去に高い固有活性を示す。ある範囲の他の官能性物質は、様々な環境から特定の金属イオンを分離するために特に必要とされる。

【0009】

アニオン、例えばアルセナート(arsenate)、クロメート、ペルマンガネート、ボレート及びペルクロレートには、環境及び健康に対する幾つかの明らかな問題がある。例えば、アルセナート、クロメート及びペルマンガネートは、高毒性であり、水又は他の媒体中のそれらの濃度は、非常に注意深くコントロールされるべきである。そのようなアニオンに非常に高い親和性を有する新規物質が、非常に低い許容制限を達成するために必要である。

10

【0010】

貴金属介在反応は、有機化学物質に、多くの産業用生成物の製造に使用される広範囲の反応を行わせることを可能にする。一般的な反応としては、スズキ及びヘックの酸化及び還元が挙げられ、金属及びそれらの複合体、例えばプラチナ、パラジウム及びロジウムが広く使用される。これらの系の使用に伴う主な問題は、これらの高価であり高毒性の金属の明らかな損失にある。さらに、そのような金属媒介反応を使用する活性医薬成分(APIs)の产生において、その金属は望ましいAPIに常に複合化し、残留金属含量600~1000ppmは珍しくはないことが見い出された。パラジウム、プラチナ、ロジウム及びニッケルに関する現在のターゲットは、5ppm未満である。様々な方法が、残留パラジウム含量を低減させるために、最も成功せずに挑戦されている。選択的再結晶は、金属含量をわずかに低下するのみである。APIの収量が低いことは、この方法の不要な副作用であり、明らかに望ましくない。最終段階から初期段階に貴金属触媒反応を移動する試みにより、僅かであり有意ではない金属含量の低下が導かれる。金属交換体、例えば官能性ポリスチレン樹脂を含有する媒体により、APIの溶液を通過させる試みは、かなり不成功であった。代わりのよりコスト高なプロセス - 好適な金属キレーターの水溶液での洗浄が試みられた。多くのそのような試薬は、ある程度の成功をもって行われた。従って、貴金属と非常に高い親和性を有し、緊密に結合された複合体からそれらを容易に除去できる新規官能性物質をデザインすることが必要である。さらに、APIsの構造上の多様性を考慮すると、有効な溶液を提供するために、異なる構造及び高い親和性を有するある範囲の官能性物質を有することが必要である。

20

【0011】

触媒は、広範囲な化学変換を行うために化学産業及び生物化学産業に利用される。ある範囲の同種及び異種の触媒が使用され、その幾つかは効果的な高温を要求し、また幾つかは考えられる量の副生成物及び老廃物を生成する。これらの不必要的生成物及び老廃物は、処理及び廃棄されるべきである。より環境に優しい方法-グリーンケミストリー-を行うことは、再利用性のある、より有効かつ選択的な触媒の必要性を強調する。広範囲に渡る製造産業に近年使用されるそのような試薬の例としては、鉛酸-硫酸、塩酸、フッ化水素、リン酸-ルイス酸-三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素及び塩化亜鉛-及び酸化試薬-過マンガン酸塩、二酸化マンガン及びクロム(VI)が挙げられる。この必要性により、様々な化学転移を触媒することができる新規固相物質のデザインの研究が導かれた。そのような新規触媒への鍵となる要求には、非常に良好な熱安定性、化学攻撃に対する高い非感受性、高い適合性の(tailored)官能基の付加、固定化される強固な構造、再配置及び副生成物を避けるための最適な官能基、制限される膨潤能、有機溶媒への不溶性、精製及び高い再利用容易性、高い経年耐性、及び化学転移を行う官能基への到達容易性がある。酸触媒反応に関する特定の要求としては、ある範囲の副生成物及び高度に変色された生成物を生成することなしに、望ましい反応を触媒する、正しいレベルの酸性度を保持する不活性担体に結合される好適な官能基を有することである。例えば、硫酸及び異種のスルホン酸は共に有効な酸触媒であるが、それらは、除去されるべき高度に着色された不必要なある範囲の副生成物を一定して生じる。さらに、不均一系の酸化触媒、並びに炭素炭素結合形成であって、生成物又は老廃物ストリームに金属イオンを到達させないものが要求される。

30

40

50

【0012】

本発明者らは、望ましい特性のコンビネーションを有し、無機化合物及び有機化合物のスカベンジャー、固相精製物質又は抽出物質、イオン交換物質、触媒、触媒固定化担体、生物分子の固定化物質、抗菌剤、親水性モディファイヤ、耐炎剤、帯電防止剤、固相合成物質及びクロマトグラフィ物質又はそれらの前駆体触媒としての作用を含む、ある範囲の応用への使用に適する部類の化合物を発見した。

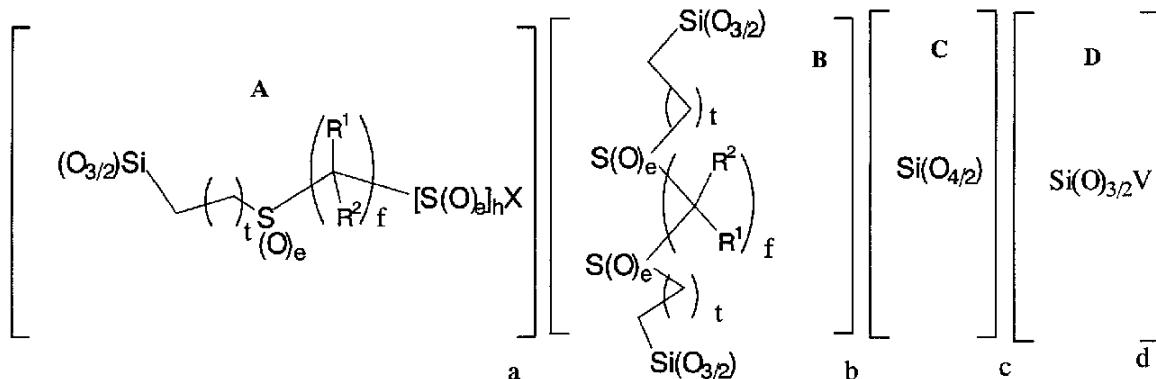
【発明の開示】

【0013】

本発明の第一の態様において、下記一般式1の化合物を提供する：

【0014】

【化1】



【0015】

{式中、Xは、R¹、二つのA¹成分に結合する基-[CO₂(CH₂)_nCO₂]- (A¹は、X以外のAであり、nは2~4である)、C(=W)R、(CR³Z)_iCHR³Z、OH、O(M⁺)_{1/g}及びOC(=W)R(式中、Wは酸素、硫黄、NR⁴及びNNR⁴R⁵から選ばれ、ZはOR⁶、NR⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、RはR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷、NHN⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC_{1~40}-アルキル基、C_{2~40}-アルケニル基又はC_{2~40}-アルキニル基、アリール基及びC_{1~40}-アルキルアリール基からそれぞれ選ばれる)から選ばれ; Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンであり、Vは所望により置換されていてもよいC_{1~40}-アルキル基、C_{2~40}-アルケニル基又はC_{2~40}-アルキニル基又はアリール基又はC_{1~40}-アルキルアリールスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミン又はポリアルキルアミン又はホスフィン又は他のリン含有基であり; eは、整数の0~2であり; fは、整数の0~100、好ましくは1~100であり、gは整数の1~4であり、iは整数の0~6であり、tは整数の1~20、好ましくは1~3であり; hは0又は1であり:

シリケート酸素原子の遊離原子価は以下の一つ以上により飽和されており:

一般式1の他の基のシリコン原子、水素、線状又は分岐のC_{1~12}-アルキル基、又は末端基R⁸₃M¹O_{1/2}により、又は架橋メンバーにより、又はポリマー鎖R⁸_qM¹(OR⁹)_mO_{k/2}又はAl(OR⁹)_{3-p}O_{p/2}又はR⁸Al(OR⁹)_{2-r}O_{r/2}; (式中、M¹はSi又はTiである);

R⁹は、線状又は分岐のC_{1~40}、アリール又はC_{1~40}-アルキルアリール基であり; R⁸は、線状又は分岐のC_{1~40}-アルキル基又はアリール基又是C_{1~40}-アルキルアリール基であり;

kは、整数の1~3であり、qは整数の1~2であり、mは整数の0~2であり;

m+k+q=4であり;

pは、整数の1~3であり; rは、整数の1~2であり;

又は、金属がジルコニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、ニッケル又はラントニドであり、整数a、b、c及びdは、i) bが0の場合、a:cの比が0.00001~100,000であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びCの両方が常に存在し、ii) bが1以上の場合、比a:bが0.00001~100,000であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びBが常に存在するようにされている、他の公知のオキソ金属架橋系である。}

10

20

30

40

50

【0016】

末端基及び/又は架橋リンカー及び/又はポリマー鎖を使用する場合、末端基、架橋リンカー又はポリマー鎖のa+b+c+dに対する比は、0~999:1、好ましくは0.001~999:1であるのが好ましい。

一般式1の化合物をベースとした無機化合物及び有機化合物の新規スカベンジャー、固相抽出物質又は精製物質、触媒、触媒固定化担体、生物分子固定化担体、抗菌剤、親水性モディファイヤ、耐炎剤、静電防止剤、固相合成材料及びクロマトグラフィ物質、イオン交換物質は、特定の応用のために特定の官能基の高い固有活性を含み、官能基(類)は、ユーザーの要求により高いか又は低いレベルの負荷を有するように合わせることができる。他の利点としては、高い熱安定性、固定されかつ強固な構造、広範囲の化学条件に対する良好な安定性、有機溶媒への不溶性、エイジングに対する高い耐性、容易な精製及び高い再利用性が挙げられる。さらに一般式1の化合物の製造方法は、非常に柔軟であり、広範囲の官能性材料が少数の一般的な中間体から製造されることを可能にし、また、物質の多孔性はミクロからマクロの孔に変化され、官能基の負荷及びフラグメントVの他の置換基は必要に応じて変化される。一般式1の化合物は、非常に安定し不活性な媒体に固く結びついているそれぞれの各官能基の追加の利点を有する。さらに、速い動力学性と結びつき、従って毒性化合物又は不純物の非常に低レベルまでの非常に速い除去を可能にする、カチオン及びアニオンの両方への非常に高い親和性を持つという追加の利点を、一般式1の化合物は有する。さらに、一般式1の化合物は、多くの化学的転換を行う不均一性触媒として使用可能であり、ろ過により反応混合物から容易に分離され、リサイクルされ、再利用されるという重要な利点を有する。

【0017】

C_{1-40} -アルキル基、 C_{2-40} -アルケニル基、 C_{2-40} -アルキニル基、アリール基及び C_{1-40} -アルキルアリール基から選ばれる所望により置換されていてもよい線状又は分岐基、 R^{1-7} は、独立して線状又は分岐であってもよく、及び/又は一つ以上の置換基により置換されていてもよいが、好ましくは単に水素及び炭素原子を含む。置換基が存在するならば、それは、ニトロ基、クロロ基、フルオロ基、プロモ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、カルボン酸カルボン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、スルホン基、 C_{1-6} -アルコキシ基、 C_{1-40} -アルキル基又はアリールニ置換ホスフィン基、アミノ基、アミノ C_{1-40} -アルキル基又はアミノジ(C_{1-40} -アルキル)基又は C_{1-40} -アルキルホスフィン基又はホスホン基から選ばれてもよい。

【0018】

好ましくは、 C_{1-40} -アルキル基、 C_{2-40} -アルケニル基、 C_{2-40} -アルキニル基、アリール基及び C_{1-40} -アルキルアリール基から選ばれる所望により置換されていてもよい線状基又は分岐基、 R^{1-7} は、線状又は分岐の C_{1-22} 及び所望により C_{1-12} -アルキル基、 C_{2-22} -及び望ましくは C_{2-12} -アルケニル基、アリール基及び C_{1-22} -アルキルアリール基から独立して選ばれ、それは、これらの基が線状又は分岐の C_{1-8} -アルキル基、 C_{2-8} -アルケニル基、アリール基及び C_{1-8} -アルキルアリール基から独立して選ばれることが特に好ましい。

【0019】

好適な R^{1-7} 基は、独立して、 C_{1-6} -アルキル基、例えばメチル基又はエチル基、又はフェニル基である。好ましくは $m+k+q=4$ であることを条件として、 q は0~2であり、 k は1~3であり、 m は0である。

【0020】

好適なアルキル基の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、n-デシル、n-ドデシル、シクロヘキシル、オクチル、イソオクチル、ヘキサデシル、オクタデシル、イソ-オクタデシル及びドコシルが挙げられる。好適なアルケニル基の例としては、エテニル、2-プロペニル、シクロヘキセニル、オクテニル、イソ-オクテニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、イソ-オクタデセニル及びドコセニルが挙げられる。

C_{1-6} -アルコキシとは、炭素数1~6であり、酸素原子に結合する直鎖又は分岐の炭化水

10

20

30

40

50

素鎖をいう。例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、tert-ブトキシ及びn-ブトキシが挙げられる。

【0021】

用語「アリール」とは、芳香性を有する5又は6員環基、8~10員二環基又は10~13員三環基をいい、一つ以上のヘテロ原子、例えばN、O又はSを含む系を含む。好適なアリール基の例としては、フェニル、ピリジニル及びフラニルが挙げられる。用語「アルキルアリール」を本明細書で使用する場合、直前の炭素原子は、単にアルキル置換基をいい、いずれのアリール炭素原子をも含まない。好適なアルカリール基の例としては、ベンジル、フェニルエチル及びピリジルメチルが挙げられる。

式中、XがR¹、C(=W)R又は(CR³Z)_iCHR³Z又はOH又はO(M⁺)_{1/g}又はOC(=W)R(式中、Wは酸素であり、ZはOR⁶、NR⁶R⁷又はSR⁶であり、R¹はR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷、NHNR⁶R⁷又はR⁶であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC₁₋₂₂-アルキル基、C₂₋₂₂-アルケニル基又はC₂₋₂₂-アルキニル基、アリール基又はC₁₋₂₂-アルキルアリール基である)から選ばれ; Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンであり、Vは所望により置換されていてもよいC₁₋₂₂-アルキル基、C₂₋₂₂-アルケニル基又はC₂₋₂₂-アルキニル基又はアリール基であり; eは、整数の0~2であり; fは、整数の1~10、gは整数の1~4であり、iは整数の0~6であり、tは整数の1~3であり; hは0又は1である化合物が好ましい。

【0022】

例えば、成分Aの幾つかの特に好ましい種類としては、酸触媒としてO_{3/2}SiCH₂CH₂SR¹、O_{3/2}SiCH₂CH₂SC₆H₄SO₃H及びO_{3/2}SiCH₂CH₂SCH₂C₆H₄SO₃H、プロセスストリームからアミン及びアルコールを除去するためのO_{3/2}SiCH₂CH₂SC₆H₄SO₂Cl、カチオン交換体用のO_{3/2}SiCH₂CH₂SCH₂C₆H₄SO₃M⁺、O_{3/2}SiCH₂CH₂SH₂CH₂NR⁶R⁷、及びO_{3/2}SiCH₂CH₂SCH₂CH₂OCH₂(CF₂)_nC HF₂(式中、n'は0~6である)が挙げられる。

シリケート酸素原子の遊離原子価が、一般式1の他の基の一つ以上のシリコン原子、水素、線状又は分岐のC₁₋₁₂-アルキル基により、又は末端基R⁸₃M¹O_{1/2}により、又は架橋メンバーにより、又はポリマー鎖R⁸_qM¹(OR⁹)_mO_{k/2}又はAl(OR⁹)_{3-p}O_{p/2}又はR⁸Al(OR⁹)_{2-r}O_{r/2}; (式中、M¹はSi又はTiである)により飽和されており; R⁹が、線状又は分岐のC₁₋₁₂、アリール基又はC₁₋₁₂-アルキルアリール基であり; R⁸が、線状又は分岐のC₁₋₁₂-アルキル基又はアリール基又はC₁₋₁₂-アルキルアリール基であり; kが整数の1~3であり、qが整数の1~2であり、mが整数の0~2であり; m+k+q=4であるようにし; pが整数の1~3であり; rが整数の1~2である一般式1の化合物が好ましい。

【0023】

末端基及び/又はクロスリンカー及びポリマー鎖が使用される場合、末端基又はクロスリンカー又はポリマー鎖のa+b+c+dに対する比が0~99:1、好ましくは0.01~99:1に変わることが好ましい。特に好適なクロスリンカー又はポリマー鎖は、チタンアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド及びアルキルアルコキシランから誘導される。クロスリンカーの例としては、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリブトキシド及びチタニウムイソプロポキシドが挙げられ、ポリマー鎖にはアルキルアルコキシランが挙げられる。末端基、架橋又はポリマー鎖メンバーは、好ましくは、R⁸₃M¹O_{1/2}、R⁸₂SiO R⁹O_{1/2}、(R⁸)₂SiO_{2/2}、TiO_{4/2}、R⁸TiO_{3/2}、(R⁸)₂TiO_{2/2}、AlO_{3/2}又はR⁸AlO_{2/2}である。R⁸及びR⁹は、好ましくはC₁₋₄-アルキル、特にメチル又はエチルである。

【0024】

一般式1の化合物の製造は、より詳細に論じられると考えられる。一般式1の化合物の製造のために使用される一般的な手法は、第一に、化合物(R⁹O)₃SiCH₂(CH₂)_tS(CR¹R²)_fX及び試薬及び反応条件により(R⁹O)₃SiCH₂(CH₂)_tS(CR¹R²)_fS(CH₂)_tCH₂Si(OR⁹)₃を同様に形成し、その後、前者及び後者を、存在するならテトラアルキルオルトリシリケート及び他の化合物、例えば(R⁵O)₃SiV、チタニウムアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド及びアルキルアルコキシランと、望ましい比において、希釈酸又は塩基の溶媒中で合わせることを含む。或いは、物質、例えばシリカ、アルミニウムオキシド又はカーボンの表面

10

20

30

40

50

を、 $(R^9O)_3SiCH_2(CH_2)_tS(CR^1R^2)_fX$ 又は $(R^9O)_3SiCH_2(CH_2)_tS(CR^1R^2)_fX$ と $(R^9O)_3SiCH_2(CH_2)_tS(CR^1R^2)_fS(CH_2)_tCH_2Si(OR^9)_3$ の混合物で処理することが可能であり、必要に応じて、他の化合物、例えば $(R^5O)_3SiV$ 、チタンアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド及びアルキルアルコキシランと処理し、一般式1の化合物を与える。その後、これらの物質を、公知の化学を使用して変換することができる。

【0025】

官能性の有機又は無機ポリマー又は物質の製造に関して、単純及び有効な合成方法が欠如している。例えば、容易に変換されるカルボニル、カルボキシ、チオ又はヒドロキシ官能性有機又は無機ポリマー又は物質の製造に関する単純かつ有効な合成方法が欠如している。無機物質、例えば高温安定性、速い動態及びより良好な溶媒適合性の利点を考えると、官能性無機物質の製造に新規の単純な合成方法が特に必要である。

10

【0026】

官能性物質の重要な望ましい特性は、安定結合により表面に結合された官能基を、公知の化学を使用して異なる基に変換できることである。これらの新規官能性物質は、他の応用に使用され、現在の応用を最適化することができる。さらなる利点は、広範囲の異なる官能性物質を、制限された数の中間体から製造することができる。しかし、多くの問題が、官能基に結合された表面の化学的変換において生じる。例えば、非常に長い反応時間は、官能基が結合している表面のそのような化学的変換を行うために、多くの場合必要とされる。これらの長い反応時間は、多くの場合、官能基の表面からの除去を生じる。さらに、進行して、非常に多くの場合に完了しないそれらの反応は、分離され得ない生成物の混合物を生じる。これらの困難を回避するために、本発明者らは、特定の追加の官能性を有するこれらの新規官能性物質をデザインし、これらの物質の化学的反応性を増強した。さらに、本発明者らは、このデザインが望ましい多くの応用のための物質の特性を強化するであろうと信じている。そのデザインには、隣接基を使用し、第二の官能基の反応性を増強することが含まれている。

20

【0027】

アルケン類に関するフリーラジカル反応は、特定の出発物質により、高収率で又は選択的に進行しないかも知れず、不必要なダイマー及びより高次のテロマーは、例えばOrg. Reactions, Vol.13, 218~222頁(参考文献としてここに含まれるものとする)に開示されているように望ましくなく製造されるかも知れないことが知られている。初期の1950年代の作業において、一置換生成物であって混合物でないものは、微細な化学物質としての使用の望ましいターゲットであった。これらの副反応の結果として、この領域の化学への興味は衰えていった。スルフィド類は、チオールの二重結合へのフリーラジカル付加により製造できることが報告されている。これは、Org. Reactions. Vol.13, 164~196に記載されている。この主な作業は、チオールの単純なアルキル置換オレフィンへの付加に関する。オレフィンを含有するシリコンに関して、J. Gen. Chem.、1976年、46、1013に報告されているトリメトキシビニルシランでのメチルチオグリコレートの、 $(RO)_3Si(CH_2)_2SCH_2CO_2R$ を与える光化学触媒反応を含む、少数例が存在する。これらの化合物は、アトラン誘導体でのプログラムにおける薬理学的活性について研究された。また、Russ. J. Appl. Chem.、1999年、72、610~612頁に、トリメトキシビニルシランへのチオグリコール酸、 $HSCH_2CO_2H$ のラジカル触媒反応は複合混合物を与え、それは、酸性又は中性のいずれかにおいてポリマー物質を導かぬことが報告されている。強塩基処理、その後の酸性化は、 $[O_{1.5}Si(CH_2)_2SCH_2CO_2H]_n$ として記載されるポリマー物質を与えることが報告された。このポリマーのナトリウム塩は、銀イオン及び金イオンの両方を除去することができるが、他の金属イオンには効果的ではない。

30

【0028】

従って、不必要な化学物質の除去のためのスカベンジャーとして、固相合成用の物質として、固相精製及び抽出用のカチオン及びアニオンの回収及び除去用の物質として、触媒及び触媒担体、クロマトグラフィー物質として、及び生物分子の固定化のような応用のために、望ましい物理的及び化学的特性を有する官能性有機ポリシロキサンを製造するため

40

50

に、ビニルトリアルコキシランへの置換チオールのラジカル付加を使用することが決定された。

【0029】

例えば、 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ を、ビニルトリアルコキシランへのチオール $HS(CR^1R^2)_fX$ のフリーラジカルプロモート付加により合成した。 R^9 は、線状又は分岐の C_{1-40} -アルキル、 C_{2-40} -アルケニル又は C_{2-40} -アルキニル基、アリール基又は C_{1-40} -アルキルアリール基である。広範囲なフリーラジカル開始剤をこの反応に使用可能であり、好ましいものは、ペルオキシドであり、具体的にはアルキルペルオキシドである。2、3時間ごとの非常に少量の開始剤の添加は、全体の収率を向上させる。反応温度 $20 \sim 170$ を使用可能であるが、反応温度 $20 \sim 120$ が好ましい。ジ-tert-ブチルペルオキシドは、好ましいフリーラジカル開始剤である。反応時間5分～48時間を使用したが、1/2～2時間が好ましい。

【0030】

公知のゾル-ゲル技術を使用して、一般式1のオルガノポリシロキサンを製造した。ゾル-ゲル技術分野の状態及びシリコンエステルの加水分解については、M.A.Brookによる、*Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry Chapter 10*、318頁、John Wiley & Sons、Inc.、2000年、G.A. Scherer in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*、ボストン: Academic Press、1990年、及びJ.D. Wright in *Sol-gel materials: chemistry and applications*、アムステルダム: Gordon & Breach Science Publishers、2001年に記載されており、それらは参考文献としてここに含まれるものとする。酸及び塩基を使用して、 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ 又は $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ と $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fSCH_2CH_2Si(OR^9)_3$ の混合物のシリコンエステル、必要に応じて、他の化合物、例えば $(R^9O)_3SiV$ 及びテトラアルキルオルトシリケートの加水分解を触媒し、一般式1のオルガノポリシロキサンを製造する。

【0031】

有機化学の業者に公知の範囲の溶媒を、この反応を行うために使用することができる。アルコール、特にメタノール及びエタノールは好ましい溶媒である。所定時間静置した後、ガラス形成をスピードアップするために溶液を温めることができる。合わせた試薬質量に対するアルコール溶媒の質量比は、100～0.01を使用可能であり、2～10が好ましい。一定範囲の酸は、塩酸での加水分解を補助するために使用可能であり、濃度0.1～4Mが好ましい。塩酸1モルを常に使用した。合わせた試薬の質量に対する塩酸1モルの比0.000001～10を使用可能であり、0.0001～1が好ましい。一般的に反応混合物を、0～120で静置し、加水分解及びSi-O-Si結合の形成を補助した。温度 $20 \sim 90$ が好ましく、全ての溶媒が蒸発し、透明なガラスが得られるまで加温を続ける。

【0032】

A、B、C及びD群の他に、架橋メンバー又はポリマー鎖、例えば $(R^8)_3SiO_{1/2}$ 又は $R^8SiO_{3/2}$ 又は $(R^8)_2SiO_{2/2}$ 又は $TiO_{4/2}$ 又は $R^2TiO_{3/2}$ 又は $(R^8)_3TiO_{2/2}$ 又は $AlO_{3/2}$ 又は $R^8AlO_{2/2}$ (式中、 R^8 は前記定義の通りであるが、好ましくはメチル又はエチルである)又は他のオキソ金属を様々な比率で加え、一般式1の所望の化合物を製造することができる。これらの末端基、架橋又はポリマー鎖前駆体を、化合物 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ 又は $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ と $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fSCH_2CH_2Si(OR^9)_3$ の混合物及びテトラアルキルオルトシリケート及び $(R^9O)_3SiV$ と同時に加える。

【0033】

一般式1の化合物は、前もって形成された物質、例えばシリカ又は酸化アルミニウム又は炭素を、 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ 又は $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fX$ と $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CR^1R^2)_fSCH_2CH_2Si(OR^9)_3$ の混合物及び $(R^9O)_3SiV$ と、必要に応じて、他の末端基、クロスリンクカー(cross linkers)又は必要に応じてポリマー鎖と、溶媒中において比率を変更して処理することにより製造できる。反応の最後に、固体物をろ過し、溶媒、例えば水又はアルコールで広範囲に洗い、残存する出発材料を除去する。

【0034】

10

20

30

40

50

そのプロセスのさらなる利点は、少数の中間体をベースとして、広範な一般式1の化合物を製造できることである。例えば、エステル(R^9O)₃SiCH₂CH₂S(CH₂)_fC(O)OMeは、単純なプロセスにより、異なる応用のための広範な異なる構造を導く重要な中間体である。この一般的な中間体は、ビニルトリアルコキシランと容易に入手可能なチオールエステル、例えばメチルチオグリコレート又はメチル3-チオプロピオネートとのフリーラジカル反応で(CH₃O)₃SiCH₂CH₂S(CH₂)_fC(O)OMeを与える単純なプロセスにより製造される。次の工程は、これらのエステル及びテトラエチルオルトシリケートとの間のゾルゲルプロセス又は形成した物質、例えばシリカの表面をコーティングして一般式1の化合物(式中Wは酸素であり、Rはメトキシである)を与えることのいずれかを含む。一般式1のこれらのエステル化合物は、広範囲な誘導体に容易に変換できる。一般式1のこれらエステルの酸又は塩基の加水分解は、対応する酸[0₃/₂SiCH₂CH₂S(CH₂)_fC(O)OH]_a[0₄/₂Si]_cを与え、ここでa対cの比は、ゾルゲル工程における(CH₃O)₃SiCH₂CH₂S(CH₂)_fC(O)OMe及びテトラエチルオルトシリケート又はコーティングプロセスにおけるシリカの相対濃度による。不均一系金属介在触媒に有用な一般式1の金属塩は、これらのカルボン酸から、標準的な合成方法により容易に製造可能である。他の誘導体、例えばアミド、ヒドラジド及び他のエステルは、一般式1のこのエステルを対応するアミン、ヒドラジン又はアルコールと、溶媒中で処理することにより同様に製造可能である。反応の最後に、一般式1の新規誘導体は、反応媒体から、単純なろ過により容易に精製できる。カルボニル基に近い第二の官能基、硫黄が存在する結果として、これらの反応は、短い反応時間、通常1~2時間で完了するように進行する。この隣接基効果なしでは、これらの反応は、長い反応時間の後でさえも完了しない。

【0035】

この方法において、一般式1のヒドラジド(式中、Wは酸素であり、Rは $NHNH_2$ である)、並びに一般式1のアミド及びポリアミン{式中、Wは酸素であり、Rは $N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ であるか又は $RNH(CH_2)_2N(CH_2)_2NH_2$ 又は $NH(CH_2)_2(N(CH_2)_2NH)$ 、(式中Iは整数の2~40である)}又は一般式1のエステル{式中、Wは酸素であり、Rは $O(CH_2)_2OH$ 又は $O(CH_2)_2O(CH_2C(H_2O))_jH$ (式中、jは整数の2~20,000である)}を製造した。

【0036】

一般式1の化合物{式中、Xは CHR^3Z 又は $(CR^3Z)_iCHR^3Z$ (式中、Zは OR^6 、 NR^6R^7 又は SR^6 であり、 R^3 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して水素、線状又は分岐の C_{1-40} -アルキル基、 C_{2-40} -アルケニル基又は C_{2-40} -アルキニル基、アリール基又は C_{1-40} -アルキルアリール基であり);iは、整数の1~6である}を、二工程プロセスにより同様に製造する。第一の工程は、チオールとトリメトキシビニルシランのフリーラジカル反応であり、その後、前記のゾルゲル又はコーティングプロセスを行う。例えば、チオグリセロール及びトリメトキシビニルシランを含むフリーラジカル反応は、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2SCH_2CHOHCH_2OH$ を与え、それは、テトラエチルオルトシリケートでのゾルゲルにおいて、一般式1の化合物(式中、i=1、 $R^3=H$ 及びZ=OHである)を与える。他の例は、2-メルカプトエタノールとトリメトキシビニルシランとのフリーラジカル反応で $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$ を与え、それは、テトラエチルオルトシリケートでのゾルゲルにおいて、一般式1の化合物(式中、i=1、 $R^3=H$ 及びZ=OHである)を与える。或いは、予め形成した物質、例えば、シリカ又はアルミニウムオキシドを、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2SCH_2CHOHCH_2OH$ 又は $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$ と、溶媒、例えばトルエン、キシレン又は他の芳香族化合物又は水中で処理することができる。反応の最後で、固体物をろ過し、溶媒、例えば、水又はアルコールで十分に洗い、残存する出発物質を除去する。

【0037】

一般式1の置換エーテル誘導体(式中、hはゼロ、 $R^3=H$ 、Xは OR^6 である)は、一般式1の対応するヒドロキシ化合物(式中、XはOHである)、アルコール及び不均一系酸触媒から容易に製造できる。例えば、一般式1のヒドロキシ化合物(式中、e、i、h、b、dはゼロ、 $R^3=H$;fは2;XはOHである)の1-ブタノール又はオクタフルオロ-ペンタン-1-オールとの、酸触媒の存在下での処置により、対応するエーテル(式中 R^6 はブチル又は $C_5F_8H_3$ である)を

、定量的な収量で与える。

【0038】

一般式1の化合物(式中Bが存在する)は、ビスチオールHS(CR¹R²)_fSHの使用に関連する。 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CRR^1)_fSH$ と $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CRR^1)_fSCH_2CH_2Si(OR^9)_3$ の混合物を、チオールHS(CR¹R²)_fSHのビニルトリアルコキシシランへのフリーラジカルプロモート添加により合成した。例えば、化合物 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 及び $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SH$ を、 $HS(CH_2)_3SH$ のビニルトリメトキシシランへのフリーラジカルプロモート添加により合成した。生成物の比は、反応体の比に従う。¹H及び¹³C nmrスペクトロスコピーを使用し、混合物中の両方の化合物を確認した。¹Hスペクトラムにおいて、0.92、1.77及び2.55での $CDCl_3$ シグナルは、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SH$ のSiCH₂、CCH₂C及びCH₂SCH₂プロトンに対応し、一方、0.93、1.81及び2.58でのシグナルは、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ のSiCH₂、CCH₂C及びCH₂SCH₂プロトンに対応する。 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CRR^1)_fSH$ と $(R^9O)_3SiCH_2CH_2S(CRR^1)_fSCH_2CH_2Si(OR^9)_3$ に関連する前記ゾルゲル又はコーティングプロセスにより、一般式1(式中A、B及びCが存在し、eは0であり、hは1であり、XはHである)の対応する物質が得られる。

【0039】

一般式1の置換フェニルスルホン酸触媒は、単純な三工程プロセスで製造可能である。第一の工程は、対応するチオールRSHのビニルトリアルコキシシランとの反応による $(R^9O)_3SiCH_2CH_2SR$ の形成を含む。その後、 $(R^9O)_3SiCH_2CH_2SR$ を使用するゾルゲル又はコーティングプロセスにより、一般式1(式中e及びhがゼロである)の化合物が得られる。これらの生成物(式中、Rは、フェニル又はベンジルである)の濃硫酸との処置により、対応するフェニルスルホン酸が得られる。

【0040】

一般式1(式中、eは2であり、hは1であり、XはOHである)のスルホン酸化合物を、一般式1(式中、eは0であり、hは1であり、XはHである)の化合物の酸化により製造できる。

一般式1の化合物において、特定のサイズ及び分布の孔の製造を補助するテンプレートを、ゾルゲル段階で加えることができる。一般式1の固体オルガノポリシロキサンの製造において、これらのテンプレートは、公知方法を使用して洗うことができる。

【0041】

一般式1の化合物を金属複合体に、例えばリガンドとして結合してもよい。本発明のさらなる態様は、金属複合体M(L)_j(Mはランタニド、アクチニド、主族または遷移金属から誘導される0~4の酸化状態から誘導され、Lは、ハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアニド、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシから選ばれる一つ以上の所望により置換されていてもよいリガンドであり、jは整数の0~8である)をさらに含む一般式1の化合物を提供し、ここで一般式1の化合物は前記金属複合体に結合されている。

【0042】

好適には、Mは、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ、ロジウムに由来し、0~4の酸化状態であり、Lは、ハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアナイト、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシから選ばれる一つ以上の所望により置換されていてもよいリガンドであり、jは整数0~4である。

【0043】

一般式1の化合物の使用範囲は広い。本発明は、一般式1の化合物を供給材料と接触させ：

- i) 望ましい生成物を製造するために供給材料の成分の触媒変換により化学反応を効率化するか；
- ii) 除去成分中において物質の枯渇を生じるために供給材料の成分を除去するか；又は
- iii) イオン交換方法において、供給材料中のイオン種を除去することを含む供給材料の処理方法を提供する。

10

20

30

40

50

【0044】

供給材料は、連続ストリーム、例えば連続プロセス反応供給原料であってもよい、又は別々の処理用の材料のバッチの形態であってもよい。供給材料、例えば、廃水又は廃棄プロセスストリームを、供給物質の成分を選択的に除去するために処理してもよい。除去される成分は供給に望ましくない材料であってもよく、そのプロセスは、一般式1の化合物との接触後に選択的に除去された成分において枯渇した供給材料用の望ましい組成物を提供するように作用する。この方法は、例えば、除去物質、例えば金属種に関して、医薬生成物の純度レベルを向上させるために、医薬製造又は配合プロセスにおいて、供給材料から望まれない種を除去することに使用してもよい。

【0045】

その方法は、次の加工又は分析のために供給材料から望ましい種を除去するために使用してもよく、例えば生物分子、例えば酵素、ペプチド、プロテイン及び核酸を、除去成分のさらなる加工又は分析を可能にするために供給材料から除去してもよい。

より厳しい環境規制の結果として、広いスペクトルの汚染された溶媒、水性ベースの廃棄物から、及び汚水及び汚染生成物及び医薬品から、カチオン及びアニオンを除去及び回収する、より効率的な系の必要性が高まっている。一般式1の化合物は、様々な環境から、広範囲のカチオン及びアニオンを抽出するのに非常に効果的である。カチオンとしては、ランタニド、アクチニド、主族及び遷移金属が挙げられる。アニオンとしては、アルセナート、ボレート、クロメート、ペルマンガネート及びペルクロレートが挙げられる。

【0046】

一般式1の化合物を、イオンに非常に高い親和性を持ち、従って様々な環境からそれらを除去できるようにデザインした。そのような高い親和性は、金属イオンが、特定の官能基に、例えば極性の高い活性医薬成分中で緊密に結合する場合に要求される。これらの応用のための一般式1の化合物のデザインには、イオンに強力に結合するための異なる二つ以上のリガンドの存在が関連する。除去されるイオンにより、リガンドは、イオンの官能性物質の親和性を最適化するために、ソフト又はハード又は両方のコンビネーションのいずれかにデザインされる。さらに、特定のイオン不純物に関するリガンドの最適なコンビネーションを簡単に見い出すために、容易に修飾される官能基で、一般式1の化合物をデザインした。

【0047】

例えば、実施例13、17、19、22～26、30～32及び43の生成物は、様々な溶液からの銅(II)イオンの除去が非常に効率的である。水素化プロセッシングストリーム中の鉄(II)及び鉄(III)イオンは、実施例13及び43の生成物を使用して容易に除去できる。

【0048】

また、一般式1の化合物は、様々な異なる溶液から、貴金属、例えば、パラジウムイオン、プラチナイオン及びロジウムイオン、並びにニッケル(0)及びニッケル(II)を除去し、活性な医薬成分、例えば、アミド、アミン及びカルボン酸に通常見い出される官能基に結合できる。例えば、テトラヒドロフラン又はジクロロメタン中の酢酸パラジウム溶液の、実施例13、17、19、22～26、30～32、及び41、45、47、49及び51～54のいずれかの生成物での処理により、溶液からのパラジウムイオンの完全な除去が行われる。ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライド又はアセテートを含む溶液に関して、実施例13、17、19、22～26、30～32及び41、45、47、49及び51～54の生成物には、その除去に関して同等の効果がある。実施例13、17、19、22～26、30～32及び41、45、47、49及び51～54の生成物は、様々な溶液からのクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)の除去に効果的である。実施例13、17、19、22～26、30～32及び41、45、47、49及び51～54の生成物は、様々な溶液からのプラチナクロライドの除去に効果的である。ロジウム(III)は、実施例13、17、19、22～26、30～32及び41、45、47、49及び51～54のいずれかの生成物を使用して様々な溶液から、

10

20

30

40

50

容易に除去される。

【0049】

それらの各触媒サイクルを考えると、貴金属は、廃棄ストリーム、溶液中に多くの場合存在するか、又は一つより多い酸化状態において生成物に結合する。一般式1の化合物、例えば、実施例17、25、26及び31～32で形成されたアミド、実施例41、45、47、49及び51～54で形成されたスルフィドは、それらの異なる酸化状態において、これらの貴金属を除去することができる。

一般式1の化合物を、スカベンジャーとして使用し、反応混合物から又は不純化学生産物から、過剰な無機又は有機試薬及び副生成物を除去できる。これらの応用において、不純物は、これらの不純物中に含まれる官能性を、特定の官能性物質と合わせることにより除去される。例えば、それぞれ、実施例65及び12に製造したスルホン酸又はカルボン酸材料は、アミン及びヒドラジン並びにヒドリドを含む他の塩基性試薬を反応混合物から容易に除去できる。それぞれ、実施例18及び17で製造したヒドラジド及びアミンは、酸、イソシアネート、酸クロライド、アルデヒド、スルホニルハライドおよびクロロホルメートを除去できる。実施例8に製造したジオールは、ボロン酸並びにアルデヒド及びケトンを除去することができる。以下の実施例は、一般式1の化合物による望まれない有機及び無機化合物の除去を説明するが、それらの性能の範囲を制限しようとするものではない。アミン、例えばベンジルアミン、ヘキシリルアミン及び3-メトキシプロピルアミンを含有する溶液の、一般式1のオルガノポリシロキサンカルボン酸2～4当量での室温で1時間の処置により、アミンの完全な除去が導かれた。過剰なホウ化水素、例えばホウ化水素ナトリウムを、一般式1のオルガノポリシロキサンカルボン酸での処理で除去することができる。トルエンスルホニルクロライド、ベンゾイルクロライド及びフェニルイソシアネートは、実施例17、25、26及び31及び32からアミドを使用して容易に除去される。

【0050】

ポリスチレンベーススカベンジャーとは異なり、一般式1のオルガノポリシロキサン化合物は、全ての溶媒中で作用させることができ、80未満の反応温度にそれらの応用において制限されない。さらに、一般式1の化合物は、膨潤せず、有機ポリマーと比較して非常に速い動態という明らかな利点を有する。

【0051】

i) b、e及びhが0であり、Xが置換フェニルスルホン酸であり、ii) hが1であり、XがOHである一般式1の化合物は、広範囲な酸促進反応を触媒することにおいて特に有益である。例えば、これらの化合物は、アルデヒドとアルデヒド、アルデヒドとケトン、及びケトンとケトンの縮合を容易に触媒し、それはアルドール縮合及びクライセン-シユミット反応として公知の反応である。さらに、これらの化合物は、エステル化、エステル交換反応、アシル化、アルキル化、環化、エーテル化、脱水及び転移反応、並びに様々な保護及び脱保護反応を触媒する。さらに、一般式1のこれらの化合物は、良好な熱的及び化学的安定性を有し、官能性ポリスチレン物質よりもはるかに高い温度で反応を触媒できる。これらの触媒の一つの利点は、反応の完了において、それらが単純にろ過され再利用され得ることである。活性の明らかな損失は観察されなかった。以下のろ過及び溶媒、例えば、アセトン、アルコール、水及び当業者に公知の他の有機化学物質での洗浄、及び減圧下での20～120での乾燥を使用し、明らかな活性の損失を伴うことなく、他の反応タイプを触媒できる。

【0052】

以下の例は、一般式1の化合物の触媒活性を説明するが、広範囲の反応を触媒するそれらの可能性の範囲を制限しようとするものではない。i) b、e及びhが0であり、Xが置換フェニルスルホン酸であり、ii) hが1であり、XがOHである一般式1の化合物は、カルボン酸エステル化を触媒する。例えば、還流エタノール中、一般式1のそのような化合物でのオレイン酸の処理により、定量的な収率で、オレイン酸エステル、オレイン酸エチルを生じた。また、これらの化合物は、カルボン酸エステルのエステル交換を触媒する。例えば

10

20

30

40

50

、これらの触媒で、60～140 度ブタノール中でオレイン酸エチルを処理することにより、無色のオレイン酸ブチルを与える。公知反応条件を利用して、特に、i) b、e及びhが0であり、Xが置換フェニルスルホン酸であり、ii) hが1であり、XがOHである一般式1の化合物は、非常に高収率及び純度でケトンのケタール化を容易に触媒する。

【0053】

一般式1の金属塩/複合体は、有機化学及び無機化学の業者に公知の広範囲な反応を触媒することができる。限定されないが、例としては、酸化、還元、アルキル化、炭素-炭素結合形成、ポリマー化、ヒドロホルミル化、アリール化、アシル化、異性化、アルキル化、カルボキシル化、カルボニル化、エステル化、エステル交換、転移が挙げられる。一般式1のこれらのオルガノポリシロキサン化合物には多くの利点があり、例えば、それらは良好な熱及び化学的安定性及び広い溶媒適合性を有する。反応の完了において、これらの触媒の一つの利点は、それらが簡単にろ過され再利用され得ることである。活性の明らかな損失は観察されなかった。従って、一般式1の金属誘導体の重要な応用は、不均一系触媒としてのそれらの使用である。

【0054】

i) Xが、R¹、C(=W)R又は(CR³Z)_jCHR³Z(式中、Wは酸素、硫黄、NR⁴及びNNR⁴R⁵から選ばれ、ZはOR⁶、NR⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、RはR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷、NHNR⁶R⁷又はSR⁶から選ばれ、R¹⁻⁷は前記定義の通りであり、Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンである)であるか、又はii) i)の金属複合体M(L)_jである、一般式1の化合物は、広範囲な金属促進反応の触媒に特に好都合である。例えば、i) e及びhが0であり、XがC(=W)R(式中、RはO⁻又はNR⁶R⁷でありWが酸素又は硫黄であるか、又はii) e及びhが0であり、XがHである一般式1の化合物のパラジウム(II)複合体は、広範囲な炭素-炭素結合形成反応、例えばスズキ及びヘック(Heck)反応を触媒する。これらの反応の最後に、これらの触媒は、反応混合物から容易にろ過され、再利用することができる。

【0055】

また、一般式1の化合物を、X又はZのような基への出発材料の第一の結合により、固相合成用に使用可能である。その後、多くの化学反応を行うことができ、各工程において、単純なろ過により生成は容易である。配列の末端で、望ましい物質を固相から遊離する。例えば、4-ヒドロキシベンズアルデヒドを、実施例8において製造したジオールに結合した。標準的な方法を使用して、遊離ヒドロキシル基のアルキル化により、アリール、アルキル、エーテルを与える。その後、生成物をその物質から遊離し、純粋な4-アルコキベンズアルデヒドを与えた。

【0056】

さらに、一般式1の化合物を、固相抽出用の材料として使用し、そこでは望ましい生成物を官能性物質での選択的保持により生成し、一方で不純物を除去する。その後、望ましい物質を、異なる溶媒系を使用して、その後遊離する。例えば、アミンは、実施例12又は65に製造した酸において保持され、不純物をその後洗う。アンモニアを含有するメタノール溶液でのその物質の処理により、アミンを遊離し、濃縮後、純粋なアミンを得る。

【0057】

また、悪臭のある揮発性有機化合物の除去を含め、気体の分離又は除去のために、一般式1の化合物を使用することができる。例えば、悪臭のあるアミンの除去は、実施例65又は12に製造した酸で達成することができる。

一般式1の化合物のさらなる応用としては、クロマトグラフィー分離用の物質としての使用が挙げられる。例えば、一般式1の物質は、アミン、例えば光学活性アミンの分離に使用可能である。一级アミンを、一般式1の化合物を使用して二级アミンから選択的に分離することができる。

【0058】

実施例28及び29で形成した生成物のような光学活性基を含む一般式1の化合物は、キラル分離用の物質として使用可能である。

10

20

30

40

50

一般式1の化合物は、ゲルろ過及び高速サイズ排除クロマトグラフィー並びに高圧液体クロマトグラフィー及び固相抽出用の物質として使用することができる。

一般式1の化合物は、生物分子、例えば酵素、ポリペプチド、タンパク及び核酸の固定化、並びにそれらの分離及び精製と共に使用可能である。さらに、一般式1の化合物に固定化した核酸を、高容量の核酸ハイブリダイゼーション分析を行うために使用できる。

一般式1の化合物を、抗菌剤として使用できる。また、本発明は、一般式1の化合物及びキャリヤーを含む抗菌組成物を提供する。

一般式1の化合物は、様々な表面の薄層フィルムとして応用できる。

以下に、本発明の実施例を説明のために参考にして、本発明を詳細に説明する。

【実施例1】

10

【0059】

トリメトキシビニルシラン(156ml、1.02モル)、メチルチオグリコレート(87ml、0.97モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後、窒素雰囲気下、115℃に温めた。その混合物を、ジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加える間、1時間、この温度に維持した。その後、その溶液を、室温まで冷まし、メチル(2-トリメトキシシリルエチル)チオグリコレートを得た。¹H NMR CDCl₃、¹H 3.66(3H, s, COCH₃)、3.50(9H, s, SiOCH₃)、3.18(2H, s, CH₂C)、2.66(2H, bm, CH₂S)及び0.96(2H, bm, CH₂Si)。

【実施例2】

20

【0060】

実施例1の生成物(38.1g、0.15モル)とテトラエチルオルトシリケート(62.4g、0.3モル)の混合物を、メタノール(200ml)に溶解し、攪拌しながら1M HCl(36ml)を加えた。その後、その混合物を80℃で、メタノールが蒸発しガラスが形成されるまで温めた。そのガラスを粉碎し、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を0.1mm Hgの減圧下、80℃で2時間乾燥し、一般式1のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂M^e及びB、D、h、e=0及びf=1である)を、白色粉末として得た。¹H NMR D₂O/NaOD 3.18(3H, s, OCH₃)、3.08(2H, s, COCH₂S)、2.55(2H, bm)及び0.6(2h, bm)。

【実施例3】

【0061】

30

実施例1の生成物(25.4g、0.1モル)及びテトラエチルオルトシリケート(223ml、1.0モル)の混合物をメタノール(400ml)に溶解し、1M HCl(90ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物をメタノールが蒸発しガラスが形成されるまで80℃で温めた。そのガラスを粉碎し、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を0.1mm Hgの減圧下、80℃で2時間乾燥し、メチルエステルを、白色粉末として得た。

【実施例4】

【0062】

40

トリメトキシビニルシラン(14.8g、0.10モル)、エチルチオグリコレート(12.0g、0.1モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後、窒素雰囲気下で115℃に温めた。その混合物をこの温度で6時間、ジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加える間、維持した。その後、溶液を室温まで冷まし、トルエン(200ml)中にシリカ(80g)を含む混合物に加えた。この混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。トルエン(40ml)に溶解したトリエチレンテトラアミン(19.6g)を加え、その混合物を攪拌し、さらに2時間還流した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分洗い、0.1mmHgの減圧下、80℃で2時間乾燥し、一般式1のトリエチレンアミンエチルアミド(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂及びB、D、h、e=0及びf=1である)を、白色粉末として得た。

【実施例5】

【0063】

50

トリメトキシビニルシラン(29.6g、0.20モル)、エチル3-メルカプトプロピオネート(26.8g、0.20モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、そ

の後、窒素雰囲気下、115℃に温めた。その混合物をこの温度で6時間、ジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加える間、維持した。その後、溶液を室温まで冷まし、エチル3-(2-トリメトキシシリルエチルメルカプト)プロピオネートを得た。¹H NMR CDCl₃、¹H 3.60(2H, bq)、3.46(9H, bs)、2.7(2H, m)、2.53(4H, m)、1.1(3H, bm)及び0.88(2H, m)。

【実施例6】

【0064】

実施例5の生成物(28.2g、0.1モル)及びテトラエチルオルトリシリケート(223mL、1.0モル)を含む混合物を、メタノール(400mL)に溶解し、1M HCl(90mL)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発しガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後、還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間乾燥し、一般式1のエチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Et及びB、D、h、e=0及びf=2である)を白色粉末として得た。

10

【実施例7】

【0065】

トリメトキシビニルシラン(15mL、0.10モル)、チオグリセロール(10.8g、0.10モル)及びジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後、窒素雰囲気下、115℃に温めた。その混合物をこの温度で2時間、ジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加える間、維持した。その後、その溶液を室温に冷ました。¹H NMR CDCl₃、3.53(9H, s, SiOCH₃)、3.9-3.5(3H, bm)、2.65-2.5(4H, bm)及び0.97(2H, bm, CH₂Si)。

20

【実施例8】

【0066】

実施例7の生成物(6g、0.023モル)及びテトラエチルオルトリシリケート(25.6mL、0.115モル)の混合物を、メタノール(80mL)中に溶解し、1M HCl(12mL)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物をメタノールが蒸発しガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後、還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間乾燥し、一般式1のジオール(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CHOCH₂OH及びB、D、h、e=0及びf=1である)を白色粉末として得た。

30

【実施例9】

【0067】

トルエン(200mL)中に実施例1の生成物(25g)及びシリカ(70g、28~200メッシュ)を含む混合物を、3時間還流した。冷却後、その混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥し、一般式1のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Me及びB、D、h、e=0及びf=1である)を白色粉末として得た。

【実施例10】

【0068】

実施例1の生成物(19.1g)及びテトラエチルオルトリシリケート(41.3g)及びジメトキシジメチルシラン(4.4g)の混合物を、メタノール(160mL)中に溶解し、1M HCl(22mL)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物をメタノールが蒸発しガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後、還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80℃で乾燥し、一般式1のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Me及びB、D、h、e=0及びf=1である)を、架橋剤としての(CH₃)₂SiO₂と、白色粉末として得た。

40

【実施例11】

【0069】

実施例1の生成物(18.9g)及びテトラエチルオルトリシリケート(41.3g)及びトリメトキシメチルシラン(3.1g)の混合物を、メタノール(160mL)中に溶解し、1M HCl(21mL)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物をメタノールが蒸発しガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後、還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を

50

、0.1mm Hgの減圧下で2時間90¹⁰で乾燥し、一般式1のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Me及びB、h、e=0及びf=1であり、Vがメチルである)を、白色粉末として得た。

【実施例12】

【0070】

水(30ml)中に実施例3の生成物(3.14g)及び水酸化カリウム(1.68g)を含む混合物を、穏やかに2時間還流し、その後室温まで冷ました。その後、その混合物を塩酸で酸性化し、6時間静置した。白色固体物をろ過し、蒸留水、最終的にはメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80¹⁰で乾燥し、一般式1のカルボン酸(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂H及びB、D、h、e=0及びf=1である)を白色粉末として(2.9g)得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 2.52(2H、bm、CH₂S)及び0.58(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例13】

【0071】

実施例12の生成物(1.0g)を水(30ml)に含む混合物を、pHが7になるまで、水酸化ナトリウム水溶液で処理した。白色固体物をろ過し、蒸留水、最終的にはメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80¹⁰で乾燥し、実施例12のカルボン酸ナトリウム塩を白色粉末として得た(0.9g)。

【実施例14】

【0072】

水(30ml)中に実施例13の生成物(0.5g)を含む混合物を、硝酸銅水溶液で処理した。その混合物を1時間攪拌し、その後ろ過した。青色固体物をろ過し、蒸留水、最終的にはメタノールで十分に洗った。その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80²⁰で乾燥し、その銅塩を青色粉末として得た(0.46g)。

【実施例15】

【0073】

トルエン(5ml)中に実施例3の生成物(1.03g)、エチレングリコール(1ml)及びメタヌルホン酸(6滴)を含む混合物を、穏やかな還流下、12時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、水性メタノール(2:1、20ml)中、40³⁰で6時間攪拌し、ろ過し、蒸留水及びメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80³⁰で乾燥し、一般式1の2-ヒドロキシエチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂CH₂CH₂OH及びB、D、h、e=0及びf=1である)を白色粉末として得た(1.1g)。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 3.55(2H、bs、CH₂O)、3.47(2H、bs、CH₂O)、2.52(2H、bm、CH₂S)及び0.58(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例16】

【0074】

トルエン(5ml)中に実施例3の生成物(1.03g)及び3-メトキシプロピルアミン(1ml)を含む混合物を、穏やかな還流下、2時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、水性メタノール(2:1、20ml)中、40⁴⁰で6時間攪拌し、ろ過し、蒸留水及びメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80⁴⁰で乾燥し、一般式1(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)₃OMe及びB、D、h、e=0及びf=1である)の3-メトキシプロピルアミド(1.17g)(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)₃OMe及びB、D、h、e=0及びf=1である)を得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 3.42(2H、bm)、3.25(3H、bs、OCH₃)、3.19(2H、bm)、2.61(2H、bm、CH₂S)、1.73(2H、bm、CCH₂C)及び0.66(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例17】

【0075】

トルエン(5ml)中に実施例3の生成物(1.05g)、ジエチレントリアミン(1.2ml)を含む混合物を、穏やかな還流下、20時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、水性メタノール(2:1、20ml)中、40⁵⁰で6時間攪拌し、ろ過し、蒸留水及びメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgで2時間80⁵⁰で乾燥し、一般式1

のアミド(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂及びB、D、h、e=0及びf=1である)(1.11g)を白色粉末として得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 3.23(2H、bm、CONHC₂H₅)、2.80-2.52(8H、bm)及び0.67(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例 18】

【0076】

トルエン(20mI)中に実施例3の生成物(3.05g)、ヒドラジンヒドレート(3mI)を含む混合物を、40℃で20時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、固体物を水性メタノール(2:1、20mI)中、40℃で6時間攪拌し、ろ過し、蒸留水及びメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80℃で乾燥し、一般式1のヒドラジド(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONHNH₂及びB、D、h、e=0及びf=1である)(3.11g)を白色粉末として得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 2.61(2H、bm、CH₂S)及び0.66(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例 19】

【0077】

トルエン(5mI)中に実施例3の生成物(1.05g)、3-ジメチルアミノプロピルアミン(1.2mI)を含む混合物を、穏やかな還流下、12時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、水性メタノール(2:1、20mI)中、40℃で6時間攪拌し、ろ過し、蒸留水及びメタノールで十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80℃で乾燥し、一般式1の3-ジメチルアミノプロピルアミド(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)₃N(CH₃)₂及びB、D、h、e=0及びf=1である)(1.16g)を白色粉末として得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 3.16(2H、m)、2.63(2H、bm)、2.28(2H、bm)、2.09(6H、s)、1.61(2H、bm、CCH₂C)及び0.71(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例 20】

【0078】

トリメトキシビニルシラン(32.13mI、0.21モル)、2-メルカプトエタノール(14mI、0.2モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を115℃に、窒素雰囲気下で温め、この温度で1時間維持した。その後その溶液を室温まで冷まし、2-ヒドロキシエチル、2-トリメトキシシリルエチルスルフィドを得た。¹H NMR、CDCl₃ 3.49(2H、t、OCH₂)及び2.63(4H、bm、OCCH₂SCH₂)。

【実施例 21】

【0079】

2-ヒドロキシエチル、2-トリメトキシシリルエチルスルフィド(14.69g、0.065モル)、シリカ(メルク7734、39.81g)及びトルエン(160mI)の混合物を、穏やかな還流下、2時間攪拌した。その混合物を冷却し、その後ろ過し、白色固体物を水及びその後メタノールで十分に洗い、一般式1の2-ヒドロキシエチルスルフィドエチルシリカ(式中、R¹及びR²は水素であり、X=OH及びB、D、h、e=0及びf=2である)(45g)を白色粉末として得た。¹H NMR NaOD/D₂O、¹H 3.5(2H、bm、CH₂O)、2.74-2.52(4H、bm、CH₂SCH₂)及び0.58(2H、bm、CH₂Si)。

【実施例 22】

【0080】

トルエン(45mI)中に実施例3で形成したエステル(15g)及びN-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン(4.7g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80℃で乾燥し、一般式1のN-(2-ヒドロキシエチル)-アミノエチルアミド(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CONH(CH₂)NH(CH₂)OH及びB、D、h、e=0及びf=1である)(17.8g)を白色粉末として得た。

【実施例 23】

【0081】

トルエン(200mI)中に実施例9で形成したエステル(30g)及び1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(7.4g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。白色固体物をろ過し、

10

20

30

40

50

蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80 で乾燥し、一般式1の3-イミダゾール1-プロピルアミド(式中、X=C(O)R及びR=3-(1-イミダゾイル)プロピルアミン、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h、e=0である)(35g)を得た。

【実施例24】

【0082】

トルエン(30ml)中に実施例9で形成したエステル(7g)及び1-メチルピペラジン(2.1g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を、0.1mm Hgの減圧下で2時間80 で乾燥し、一般式1の4-メチルピペラジンアミド(式中、X=C(O)R及びR=4-メチルピペラジル、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h、e=0である)(8.3g)を得た。 10

【実施例25】

【0083】

トルエン(150ml)中にメチル2-トリメトキシシリルエチルチオアセート(実施例1、17.02g)及びシリカ(40g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。トルエン(40ml)中に溶解したトリエチレンテトラアミン(19.6g)を加え、その混合物を攪拌し、さらに2時間還流した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗い、その後乾燥し、一般式1のトリエチレンアミンエチルアミド(式中、R¹及びR²=H、X=CNH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂)、B、D、h、e=0及びf=1)(47.8g)を白色粉末として得た。

【実施例26】

【0084】

トルエン(200ml)中にメチル2-トリメトキシシリルエチルチオアセート(実施例1、17.2g)及びシリカ(41g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。テトラエチレンペンタアミン(19.6g)を加え、その混合物を攪拌し、さらに2時間還流した。白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗い、その後乾燥し、一般式1のテトラエチレンアミンエチルアミド(48.8g)を得た。 20

【実施例27】

【0085】

トルエン(45ml)中に実施例9で形成したエステル(10g)及び1-(2-アミノエチル)ピペラジン(3.3g)を含む混合物を、穏やかな還流下、2時間攪拌した。その白色固体物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1のアミド(式中、X=C(O)R、R=2-(ピペラジン)エチルアミン、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h及びe=0)(11g)を得た。 30

【実施例28】

【0086】

アセトニトリル(10ml)中に実施例3で形成したエステル(4.2g)及び(+)-メチルベンジルアミン(0.7g)を含む混合物を穏やかな還流下、8時間攪拌した。白色固体物をろ過し、メタノールで十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1のキラルアミド(式中、X=C(O)RでありR=(+)-メチルベンジルアミン、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h及びe=0)(4.6g)を得た。

【実施例29】

【0087】

アセトニトリル(10ml)中に実施例3で形成したエステル(4.0g)及び(-)-2-アミノ-1-プロパノール(0.6g)を含む混合物を穏やかな還流下、8時間攪拌した。白色固体物をろ過し、メタノールで十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1のキラルアミド(式中、X=C(O)RでありR=(-)-2-アミノ-1-プロパノール、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h及びe=0)(4.4g)を得た。 40

【実施例30】

【0088】

トルエン(200ml)中にメチル2-トリメトキシシリルエチルチオアセート(実施例1、17.2g)及びシリカ(42g)を含む混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌した。3-アミノメチルピリジン(14.6g)を加え、混合物を攪拌し、さらに2時間還流した。白色固体物をろ過し、蒸 50

留水で十分に洗い、その後乾燥し、一般式1のピリジルメチルアミド(式中、X=C(O)R、R=3-アミノメチルピリジン、R¹及びR²=H、f=1及びB、D、h及びe=0)(48.6g)を得た。

【実施例31】

【0089】

メチル2-トリメトキシシリルエチルチオアセテート(実施例1、13.7g)、アルミナ(40.6g)及びトルエン(150ml)を含む混合物を穏やかな還流下、5時間攪拌した。その混合物を冷却し、ろ過し、その白色固形物、水、その後メタノールで十分に洗い、一般式1のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Me及びB、C、D、h及びe=0及びf=1)(46g)を白色粉末として得た。

【実施例32】

【0090】

トルエン(20ml)中に実施例31で形成したエステル(6.1g)とトリエチレンテトラアミン(2.2g)を含む混合物を、穏やかな還流下4時間攪拌した。白色固形物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1の対応するテトラエチレンアミンエチルアミド(6.6g)を得た。

【実施例33】

【0091】

実施例12の生成物とチオニルクロライド(5ml)の混合物を穏やかな還流下、2時間攪拌し、過剰なチオニルクロライドを蒸発させ、一般式1の対応する酸塩化物(式中、R¹及びR²は水素であり、X=COCl及びB、D、h及びe=0及びf=1である)を得た。

【実施例34】

【0092】

THF(50ml)中にパラジウムアセテート(0.24g、1.188mmol)を含む溶液を、カルボン酸のナトリウム塩(実施例13、2.0g、1.24mmol)に加え、その混合物を一晩攪拌した。黄色固形物をろ過し、THFで十分に洗い、その後乾燥した。質量-2.04g、表面積340m²/g。

【実施例35】

【0093】

ブタノール(5ml)中に2-ヒドロキシエチルスルフィドエチルシリカ(1g)及びパラトルエンスルホン酸(0.05g)を含む混合物を、穏やかな還流下4時間攪拌し、その後ろ過した。白色固形物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1の2-ブトキシエチルスルフィドエチルシリカ(式中、R¹及びR²は水素であり、X=Oブチルであり、B、D、h及びe=0及びf=2)(1.2g)を得た。

【実施例36】

【0094】

オクタフルオロペンタノール(5ml)中に2-ヒドロキシエチルスルフィドエチルシリカ(1g)及びパラトルエンスルホン酸(0.05g)を含む混合物を、穏やかな還流下、4時間攪拌し、その後ろ過した。白色固形物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1の(2-オクタフルオロペンチル)エチルスルフィドエチルシリカ(式中、R¹及びR²は水素であり、X=OC₅F₈H₃、B、D、h、e=0及びf=2である)(1.2g)を得た。

【実施例37】

【0095】

トルエン(10ml)中に2-ヒドロキシエチルスルフィドエチルシリカ(1.1g)、1-メチルピペラジン(0.8g)及びパラトルエンスルホン酸(0.5g)を含む混合物を、穏やかな還流下、10時間攪拌し、その後ろ過した。白色固形物をろ過し、蒸留水で十分に洗った。その後、その物質を乾燥し、一般式1の2-ピペラジンエチルスルフィドエチルシリカ(1.2g)を得た。

【実施例38】

【0096】

水(500ml)中に溶解したナトリムシリケート(197.1g、0.929モル)に、実施例2(36.15g、0.115モル)のメチルエステルを加えた。その混合物を、溶液が得られるまで攪拌した。濃塩酸で酸性化した後、その溶液を、大きなパイレックス(登録商標)皿に置き、ガラスが

10

20

30

40

50

得られるまで80 度温めた。ガラスを碎き、白色固体としてカルボン酸(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂H及びB、D、h及びe=0及びf=2である)(85g、収率92%)を得た。

【実施例39】

【0097】

トリメトキシビニルシラン(12.28ml、0.081モル)、1,3ジメルカプトプロパン(6.23g、0.057モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後、窒素雰囲気下で2時間、100 度温めた。その溶液を室温に冷まし、3-メルカプトプロピル、2-トリメトキシシリルエチルスルフィドの混合物(3:2比)を得た。270MHz、¹H(CDCl₃) 3.53(9H、s)、2.55(4H、m)、1.77(2H、m)及び0.92(2H、m)及び1,3 デ(2-トリメトキシシリルエチルスルフィル)プロパン、270MHz、¹H(CDCl₃) 3.53(18H、s)、2.58(8H、m)、1.81(2H、m)及び0.93(4H、m)。 10

【実施例40】

【0098】

実施例39の生成物(7.05g、0.0296モル)及びテトラエチルオルトリケート(13ml、0.059モル)を含む混合物をメタノール(50ml)に溶解し、1M HCl(7ml)を攪拌しながら加えた。その後、メタノールが蒸発し、ガラスを形成するまでその混合物を80 度温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後その物質を0.1mm Hgの減圧下で2時間80 度乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは3であり、aは3であり、bは2であり、cは10である)を白色粉末として得た、270MHz、¹H(D₂O/NaOD) 2.45(4H、m)、2.27(2H、m)、1.55(2H、m)及び0.52(2H、m)；67.8MHz ²⁹Si(D₂O/NaOD) 36.25、30.69、27.83、24.99及び16.46(O_{3/2}SiCH₂CH₂S(CH₂)₃SHフラグメント)；270MHz、¹H(D₂O/NaOD) 2.52(8H、m)、1.73(2H、q、J 6.6Hz)及び0.58(4H、m)；67.8MHz ²⁹Si(D₂O/NaOD) 29.89、28.78、28.18及び16.67(O_{3/2}SiCH₂CH₂S(CH₂)₃SCH₂CH₂SiO_{3/2}フラグメント)。 20

【実施例41】

【0099】

実施例39の生成物(2.54g、0.0083モル)及びテトラエチルオルトリケート(18.6ml、0.083モル)の混合物をメタノール(100ml)に溶解し、1M HCl(8.9ml)を攪拌しながら加えた。その後、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、その混合物と80 度温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を0.1mm Hgの減圧下で2時間80 度乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは3であり、aは3であり、bは2であり、cは50である)を白色粉末として得た。 30

【実施例42】

【0100】

トリメトキシビニルシラン(13ml、0.0851モル)、1,3 デメルカプトプロパン(7.66g、0.071モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後窒素雰囲気下、100 度温めた。その混合物を1時間、この温度で維持した。その後、その溶液を室温まで冷まし、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂S(CH₂)₃SH及び(CH₃O)₃SiCH₂CH₂S(CH₂)₃SCH₂CH₂Si(OCH₃)₃の混合物(4:1比)を得た。 40

【実施例43】

【0101】

実施例42の生成物(3.12g、0.01155モル)及びテトラエチルオルトリケート(25.7ml、0.1155モル)の混合物をメタノール(150ml)に溶解し、1M HCl(12ml)を攪拌しながら加えた。その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80 度温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を0.1mm Hgの減圧下で2時間80 度乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは3であり、aは4であり、bは1であり、cは50である)を白色粉末として得た。

【実施例44】

【0102】

トリメトキシビニルシラン(10.4ml、0.0688モル)、1,3ジメルカプトプロパン(4.66g、0.043モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後窒素雰囲気下、100℃に温めた。その混合物を1時間、この温度で維持した。その後、その溶液を室温まで冷まし、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SH$ 及び $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SC_2H_2CH_2Si(OCH_3)_3$ の混合物(2:3比)を得た。

【実施例45】

【0103】

実施例44の生成物(2.33g、0.0068モル)及びテトラエチルオルトリケート(15ml、0.068モル)の混合物をメタノール(100ml)に溶解し、1M HCl(8ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を0.1mm Hgの減圧下で2時間80℃で乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは3であり、aは2であり、bは3であり、cは50である)を得た。

【実施例46】

【0104】

トリメトキシビニルシラン(9.13ml、0.06モル)、1,3ジメルカプトプロパン(3.24g、0.03モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後窒素雰囲気下、100℃に温めた。その混合物を1時間、この温度で維持し、その後、室温まで冷まし、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_3SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 及び微量の $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(C_2H_2)_3SH$ を得た。270MHz、¹H($CDCl_3$) 3.53(18H, s)、2.58(8H, m)、1.81(2H, m)及び0.93(4H, m)；MHz ¹³C($CDCl_3$) 50.60、30.77、29.14、26.07及び10.57。

【実施例47】

【0105】

実施例46の生成物(4.02g、0.01モル)をメタノール(50ml)に溶解し、1M HCl(2ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を減圧下で乾燥し、白色粉末を得た。

【実施例48】

【0106】

トリメトキシビニルシラン(50.8ml、0.333モル)、1,2ジメルカプトエタン(20ml、0.238モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後窒素雰囲気下で1時間、100℃で温めた。その後、その溶液を室温まで冷まし、2-メルカプトエチル、2-トリメトキシシリルエチルスルフィドの混合物(3:2比)を得た。270MHz、¹H($CDCl_3$) 3.53(9H, s)、2.58(4H, m)及び0.88(2H, m)；MHz ¹³C($CDCl_3$) 50.53、35.96、31.82、29.14、25.98及び10.57及び1,2ジ(2-トリメトキシシリルエチルスルフィル)エタン、270MHz、¹H($CDCl_3$) 3.48(18H, s)、2.66(4H, bs)、2.56(4H, bm)及び0.92(4H, m)；MHz ¹³C($CDCl_3$) 50.53、31.85、26.15及び10.61。

【実施例49】

【0107】

実施例48の生成物(8.32g、0.0276モル)及びテトラエチルオルトリケート(61.5ml、0.276モル)の混合物をメタノール(200ml)に溶解し、アンモニア(0.88、51ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で温めた。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を減圧下で乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは2であり、aは3であり、bは2であり、cは50である)を得た。

【実施例50】

【0108】

10

20

30

40

50

トリメトキシビニルシラン(29ml、0.190モル)、1,2ジメルカプトエタン(10ml、0.119モル)及びジ-tertブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で1時間攪拌し、その後室素雰囲気下、100℃に温めた。その混合物を1時間、この温度で維持した。その後、その溶液を室温まで冷まし、 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_2SH$ 及び $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2S(CH_2)_2SCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ の混合物(2:3比)を得た。

【実施例51】

【0109】

実施例50の生成物(8.66g、0.0262モル)及びテトラエチルオルトリケート(54.42ml、0.262モル)の混合物をメタノール(200ml)に溶解し、1M HCl(51ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で温めた。ガラスを砕き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を減圧下で乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、D及びeは0であり、hは1であり、fは2であり、aは2であり、bは3であり、cは50である)を白色粉末として得た。

【実施例52】

【0110】

トルエン(70ml)中に実施例39の生成物(5g)及びシリカ(20g、28~200メッシュ)を含む混合物を攪拌し、12時間還流した。冷却後、混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥した。

【実施例53】

【0111】

トルエン(70ml)中に実施例44の生成物(6g)及びシリカ(20g)を含む混合物を攪拌し、12時間還流した。冷却後、混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥した。

【実施例54】

【0112】

トルエン(70ml)中に実施例48の生成物(5g)及びシリカ(20g、400~200メッシュ)を含む混合物を攪拌し、12時間還流した。冷却後、混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥した。

【実施例55】

【0113】

水(10ml)に実施例43の生成物(2g)及び過酸化水素(30%、25ml)を含む混合物を室温で12時間攪拌した。混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後、乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Dは0であり、hは1であり、XはOHであり、整数e及びfは、それぞれ2及び3であり、aは4であり、bは1であり、cは50である)を白色粉末として得た。

【実施例56】

【0114】

実施例39の生成物(0.05モル)及びテトラエチルオルトリケート(41.6g、0.2モル)及びジメトキシジメチルシラン(2.4g、0.02モル)の混合物をメタノール(160ml)に溶解し、1M HCl(22ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を減圧下で乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、Dは0であり、hは1であり、整数e及びfはそれぞれ0及び3であり、aは3であり、bは2であり、cは20である)を白色粉末としてジメチルシリル架橋剤と得た。

【実施例57】

【0115】

実施例39の生成物(0.05モル)及びテトラエチルオルトリケート(41.6ml、0.2モル)及びトリメトキシメチルシラン(2.72g、0.02m)の混合物をメタノール(160ml)に溶解し、1M HCl(21ml)を攪拌しながら加えた。その後、その混合物を、メタノールが蒸発し、ガラスが形成されるまで、80℃で静置した。ガラスを砕き、その後還流メタノール中で攪拌し

10

20

30

40

50

た。その後、その物質を減圧下で乾燥し、一般式1の化合物（式中、R¹及びR²は水素であり、Xは水素であり、Vはメチルであり、hは1であり、整数e及びfはそれぞれ0及び3であり、aは3であり、bは2であり、cは20であり、dは1である）を白色粉末として得た。

【実施例58】

【0116】

エチレングリコールビスチオグリコレート(7.34g、0.0349モル)に、ビニルトリメトキシシラン(11.42g、11.8ml、0.077モル)を加えた。その溶液を室温で1時間攪拌し、その後、ジ-tert-ブチルペルオキシド12滴を加え、その溶液を100℃で1時間攪拌しながら加熱した。

【実施例59】

【0117】

実施例58の生成物(2.39g、4.72mmol)、テトラエチルオルトリシリケート(5.88g、6.3ml、28.2mmol)、メタノール(25ml)及び1M HCl(4ml)を含む溶液を、90℃で一晩静置した。ガラスを碎き、その後還流メタノール中で攪拌した。その後、その物質を乾燥し、一般式1の化合物(式中、R¹及びR²は水素であり、Xは二つの成分A¹に結合する-[CO₂(CH₂)_nCO₂]-であり、A¹はXではない成分Aであり、nは2であり、B、D、h及びeは0である)を白色粉末として得た。

【実施例60】

【0118】

実施例58の生成物(4.30g)、シリカ(18.04g)及びトルエン(100ml)を含む混合物を5時間攪拌しながら還流した。それを冷却し、ろ過し、その後メタノールで洗った。

【実施例61】

【0119】

トリメトキシビニルシラン(15.6ml、0.102モル)、チオ酢酸(0.097モル)及びジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後、115℃で1時間温め、その間、ジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加えた。その後、その溶液を室温に冷まし、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂SC(O)CH₃を得た。

【実施例62】

【0120】

実施例61の生成物(4.10g)、シリカ(20g)及びトルエン(100ml)を含む混合物を、攪拌しながら5時間還流した。それを冷却し、ろ過し、その後メタノールで洗い、一般式1の化合物(B、D、e、f及びhは0であり、XはC(O)CH₃である)を得た。

【実施例63】

【0121】

トリメトキシビニルシラン(15.6ml、0.102モル)、チオフェノール(0.097モル)及びジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後、115℃に温めた。その混合物をこの温度で6時間維持し、その間、ジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を20分ごとに加えた。その溶液を室温に冷まし、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Sフェニルを得た。

【実施例64】

【0122】

トリメトキシビニルシラン(15.6ml、0.102モル)、ベンジルメルカプタン(0.097モル)及びジ-tert-ブチルペルオキシド(10滴)を含む混合物を室温で攪拌し、その後115℃に温めた。その混合物をこの温度で1時間維持した。その溶液を冷まし、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂SCH₂フェニルを得た。

【実施例65】

【0123】

トルエン(200ml)中に実施例63の生成物(16g)及びシリカ(70g、28~200メッシュ)を含む混合物を3時間還流した。冷却後、その混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥し、一般式1の化合物(式中、X=フェニルであり、B、D、h、f及びe=0である)を白色粉末として得た。

10

20

30

40

50

【実施例 6 6】

【0124】

実施例 6 5 の生成物(5g)及び濃硫酸(40ml)の混合物を50℃で4時間攪拌した。冷却後、その固体物をろ過し、水で十分洗い、一般式 1 の化合物(式中、X=C₆H₄SO₃H、B、D、h、f及びe=0である)を白色粉末として得た。

【実施例 6 7】

【0125】

トルエン(200ml)中に実施例 6 4 の生成物(18g)及びシリカ(70g、28~200メッシュ)を含む混合物を3時間還流した。冷却後、その混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥し、一般式 1 の化合物(式中、X=CH₂フェニル、B、D、h、f及びe=0である)を白色粉末として得た。 10

【実施例 6 8】

【0126】

実施例 6 7 の生成物(5g)及び濃硫酸(40ml)の混合物を50℃で4時間攪拌した。冷却後、固体物をろ過し、水で十分洗い、一般式 1 の化合物(式中、X=CH₂C₆H₄CO₃H、B、D、h、f及びe=0である)を白色粉末として得た。

【実施例 6 9】

【0127】

水(10ml)に実施例 3 の生成物(2g)及び過酸化水素(30%、25ml)を含む混合物を室温で12時間攪拌した。その混合物をろ過し、メタノールで洗い、その後乾燥し、一般式 1 のメチルエステル(式中、R¹及びR²は水素であり、X=CO₂Me、e=2及びf=1である)を白色粉末として得た。¹H NMR、D₂O/NaOD H 3.16(3H, s OCH₃)、2.82(2H, bm, CH₂SO₂)及び0.65(2H, bm, CH₂Si)。 20

【実施例 7 0】

【0128】

実施例 4 0 の生成物(0.06g)を、THF中のパラジウムアセテートのオレンジ色溶液1000ppmのサンプル(1ml)に加えた。その溶液は、5分以内に完全に無色になった。その後その混合物をろ過した。ろ液を分析すると、パラジウムが除去されたことが分かった。実施例 3、4、8、13、17、19、21、22、23、26~27、32、41、43、45、47、49、51~54、59及び60(0.06g)は、前記試験において同様に有効であった。 30

【実施例 7 1】

【0129】

実施例 4 0 の生成物(0.08g)を、THF中のビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライドの黄色溶液250ppmのサンプル(1ml)に加えた。その溶液は、10分以内に完全に無色になった。その混合物を室温でさらに30分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、パラジウムが除去されたことが分かった。実施例 17、19、22、26、27、41、43、45、47、49及び51~54は、前記試験において同様に有効であった。

【実施例 7 2】

【0130】

実施例 4 0 の生成物(0.09g)を、THF中のクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)の黄色溶液250ppmのサンプル(1ml)に加えた。その溶液は、10分以内に完全に無色になった。その混合物を室温で30分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、ロジウム触媒は除去されたことが分かった。実施例 17、19、22、26、27、41、43、45、47、49及び51~54は、前記試験において同様に有効であった。 40

【実施例 7 3】

【0131】

実施例 4 0 の生成物(0.09g)を、水(25ml)中の塩化白金カリウムの黄色溶液のサンプル(1ml)に加えた。その混合物を室温で30分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、白金触媒は除去されたことが分かった。実施例 17、19、22、26、27、41、45、47、49及び51~54は、前記試験において同様に有効であった。 50

3、45、47、49及び51～54は、前記試験において同様に有効であった。

【実施例74】

【0132】

実施例40の生成物(0.12g)を、THF(25ml)中のテトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)の濃黄色溶液250ppmのサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で10分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、パラジウムは除去されたことが分かった。実施例17、19、22、26, 27, 41、43、45、47、49及び51～54は、前記試験において同様に有効であった。

【実施例75】

【0133】

実施例13の生成物(0.12g)を、水中の硝酸銀(I)(0.1M)水溶液のサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で10分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、銀イオンは除去されたことが分かった。実施例17、19、22、26, 27, 41、43、45、47、49及び51～54は、前記試験において同様に有効であった。

10

【実施例76】

【0134】

実施例40の生成物(0.12g)を、水(25ml)中の塩化ロジウム(III)(0.02g)溶液のサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で1時間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、ロジウム触媒は除去されたことが分かった。実施例17、19、22、26, 27, 41、43、45、47、49及び51～54は、前記試験において同様に有効であった。

20

【実施例77】

【0135】

実施例17の生成物(0.12g)を、塩化銅(II)(1000ppm)のTHF溶液のサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で1時間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、塩化銅が除かれたことが分かった。

【実施例78】

【0136】

実施例40の生成物(0.12g)を、塩化鉄(III)(1000ppm)水溶液のサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で1時間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、塩化鉄が除かれたことが分かった。

30

【実施例79】

【0137】

マーカーとしてのアニソール(0.035g、0.33mmol)、ベンジルアミン(0.041g、0.38mmol)及び実施例12の生成物(0.65g、1.2mmol)の混合物を、CDCl₃(2.5cm³)中、室温で1時間攪拌した。その後、その混合物を遠心分離し、クロロホルム溶液の¹H NMRスペクトルによりベンジルアミンが完全に除かれたことが分かった。

アニソール(0.02860g、0.26mmol)、ヘキシリルアミン(0.02504g、0.25mmol)及び実施例16の生成物(0.5g、1.0mmol)を、CDCl₃(2.5cm³)中、室温で1時間攪拌した。その後その混合物を遠心分離し、クロロホルム溶液の¹H NMRスペクトルによりヘキシリルアミンが完全に除かれたことが分かった。

40

【実施例80】

【0138】

アニソール(0.031g、0.28mmol)、エチルクロロホルムート(0.027g、0.25mmol)及び実施例17の生成物(0.59g、1.11mmol)の混合物を、CDCl₃(2.5cm³)中、室温で1.5時間攪拌した。その後その混合物を遠心分離し、クロロホルム溶液の¹H NMRスペクトルによりエチルクロロホルムートが完全に除かれたことが分かった。

【実施例81】

【0139】

アニソール(0.031g、0.29mmol)、ベンズアルデヒド(0.031g、0.3mmol)及び実施例18の生成物(0.47g、1.19mmol)の混合物を、CDCl₃(2.5cm³)中、1.5時間攪拌した。その後そ

50

の混合物を遠心分離し、その溶液の¹H NMRスペクトルによりベンズアルデヒドが完全に除かれたことが分かった。

【実施例 8 2】

【0 1 4 0】

ジメトキシエタン(0.03304g、0.37mmol)、塩化ベンゾイル(0.046g、0.33mmol)及び実施例 1 7 の生成物(0.52、1.3mmol)の混合物を、CDCl₃(2.5cm³)中、室温で1.5時間攪拌した。その後その混合物を遠心分離し、クロロホルム溶液の¹H NMRスペクトルにより塩化ベンゾイルが完全に除かれたことが分かった。

【0 1 4 1】

【実施例 8 2】

10

ジメトキシエタン(0.022g、0.25mmol)、フェニルイソシアネート(0.029g、0.24mmol)及び実施例 1 7 の生成物(0.45g、0.97mmol)の混合物を、CDCl₃(2.5cm³)中、室温で1.5時間攪拌した。その後その混合物を遠心分離し、クロロホルム溶液の¹H NMRスペクトルによりフェニルイソシアネートが完全に除かれたことが分かった。

【実施例 8 3】

【0 1 4 2】

エーテル(10ml)中に、パラトルエンスルホン酸(0.0265g、0.14mmol)及び実施例 1 9 の生成物(0.44g、0.11mmol)を含む混合物を、室温で1時間攪拌し、その後ろ過した。炉液を濃縮し、残渣を秤量した。95%より多いパラトルエンスルホン酸が除かれた。

【実施例 8 4】

【0 1 4 3】

20

エーテル(10ml)中に、パラトルエンスルホン酸(0.019g、0.1mmol)及び実施例 2 7 の生成物(0.54g、0.10mmol)を含む混合物を、室温で1時間攪拌し、その後ろ過した。炉液を濃縮し、残渣を秤量した。95%より多いパラトルエンスルホン酸が除かれた。

【実施例 8 5】

【0 1 4 4】

トルエン(40ml)中にアセトフェノン(6g、50mmol)、エチレングリコール(6ml)及び実施例 5 5 又は 6 6 又は 6 8 (0.2g)を含む混合物を、ディーン及びスタークコンデンサーで4時間還流した。反応混合物を冷却し、ろ過し、水で洗い(3×50ml)、その後硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮物において、1-メチル-1-フェニル 1,3 ジオキソランが収率95%で得られた。融点61 ; lit. 61~62。

30

【実施例 8 6】

【0 1 4 5】

トルエン(2ml)中に1-フェニル-1-プロパノール(2mmol)及び実施例 5 5 又は 6 6 又は 6 8 の生成物(30mg)を含む混合物を攪拌し、窒素下、75 で10時間加熱した。エーテル(20ml)を加え、その混合物をろ過し、触媒を除いた。有機洗液を減圧下、室温で濃縮し、無色油として -メチルスチレンを得た(95%)。

【実施例 8 7】

【0 1 4 6】

実施例 5 5 又は 6 6 又は 6 8 の生成物(0.05g)及びオレイン酸(1.41g、5mmol)及びエタノール(10ml)を含む混合物を、4時間攪拌しながら還流した。冷却しながらエーテル(30ml)を加え、触媒をろ過して除いた。有機洗浄液をあわせ、濃縮し、オレイン酸エチルを得た(収率90%)。

40

【実施例 8 8】

【0 1 4 7】

実施例 2 6 の生成物(0.12g)を、THF(25ml)中のビス(トリフェニルホスフィン)-ジカルボニルニッケル(0)(0.02g)の濃黄色溶液のサンプル(2ml)に加えた。その混合物を室温で10分間攪拌し、その後ろ過した。ろ液の分析により、ニッケルが除去されたことが分かった。実施例 1 3、2 7、4 0、4 1、4 3、4 7、4 9 及び 5 1~5 4 は、前記試験において同様に有効であった。

50

【実施例 8 9】

【0148】

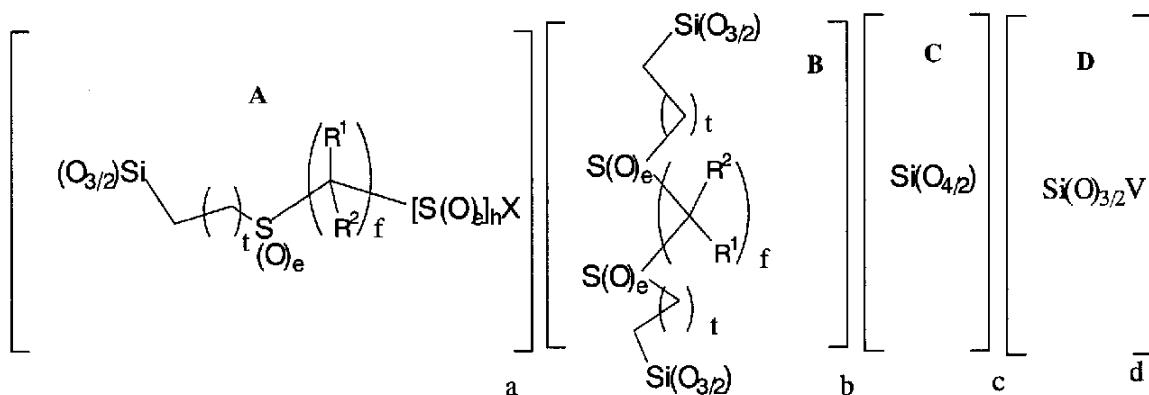
キシレン(10ml)中に実施例34で形成したパラジウム触媒(50mg)、4-ブロモトルエン(1.6mmol)、フェニルボロン酸(1.6mmol)及び炭酸カリウム(2.4mmol)を含む混合物を、攪拌しながら、1時間、110℃で温めた。その混合物をろ過し、固体物をエーテルで洗った。合わせた有機抽出物を水で洗い、乾燥し、その後濃縮し、4-メチルビフェニルを収率99%で得た。

ろ過した固体物を反応フラスコに戻し、さらに、キシレン(10ml)中の4-ブロモトルエン(1.6mmol)、フェニルボロン酸(1.6mmol)及び炭酸カリウム(2.4mmol)を加え、そのプロセスを繰り返し、4-メチルビフェニルを収率99%で得た。

4-ブロモトルエンの代わりに、4-ブロモアニソール、4-ヨードクロロベンゼン又は4-ブロモベンゼンで前記プロセスを繰り返した。対応するビフェニル生成物の収率は、それぞれの場合で95%より多かった。

以下に本発明の実施態様を示す。

1. 下記一般式1の化合物：



{式中、Xは、R¹、二つのA¹成分に結合する基-[CO₂(CH₂)_nCO₂]- (A¹は、X以外のAであり、nは2~4である)、C(=W)R、(CR³Z)₁CHR³Z、OH、O(M⁺)_{1~9}及びOC(=W)R(式中、Wは酸素、硫黄、NR⁴及びNNR⁴R⁵から選ばれ、ZはOR⁶、NR⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、RはR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1~9}、NR⁶R⁷、NHN⁶R⁷及びSR⁶から選ばれ、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC_{1~40}-アルキル基、C_{2~40}-アルケニル基、C_{2~40}-アルキニル基、アリール基及びC_{1~40}-アルキルアリール基からそれぞれ選ばれる)から選ばれ; Mはランタニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンであり、Vは所望により置換されていてもよいC_{1~40}-アルキル基、C_{2~40}-アルケニル基又はC_{2~40}-アルキニル基又はアリール基又はC_{1~40}-アルキルアリールスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミン又はポリアルキルアミン又はホスフィン又は他のリン含有基であり; eは、整数の0~2であり; fは、整数の0~100であり、gは整数の1~4であり、iは整数の0~6であり、tは整数の1~20であり; hは0又は1であり:}

シリケート酸素原子の遊離原子価は以下の一つ以上により飽和されており:

一般式1の他の基のシリコン原子、水素、線状又は分岐のC_{1~12}-アルキル基、又は末端基R⁸₃M¹O_{1~2}により、又は架橋メンバーにより、又は鎖R⁸_qM¹(OR⁹)_mO_{k~2}又はAl(OR⁹)_{3~p}O_{p~2}又はR⁸Al(OR⁹)_{2~r}O_{r~2}; (式中、M¹はSi又はTiである);

R⁹は、線状又は分岐のC_{1~40}アルキル基、アリール基又はC_{1~40}-アルキルアリール基であり; R⁸は、線状又は分岐のC_{1~40}-アルキル基又はアリール基又是C_{1~40}-アルキルアリール基であり;

kは、整数の1~3であり、qは整数の1~2であり、mは整数の0~2であり;

m+k+q=4であるようにし;

pは、整数の1~3であり; rは、整数の1~2であり;

又は、金属がジルコニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、ニッケル又はランタニドの場合

10

20

30

40

50

、他の公知のオキソ金属架橋系であり、

i) bが0の場合、a:cの比が0.00001～100,000で変わり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びCの両方が常に存在し、ii) bが1以上の場合、比a:bが0.00001～100,000で変わり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びBが常に存在するようになる、a、b、c及びdは整数である。}

2. 末端基及び/又は架橋メンバー及び/又はポリマー鎖のa+b+c+dに対する比が、0～999:1で変化する、末端基及び/又は架橋メンバー及び/又はポリマー鎖を含む、上記1に記載の化合物。

3. トリアルキル又はトリアリールアルコキシランから誘導される末端基、又はオルトシリケート、チタニウムアルコキシド又はアルミニウムトリアルコキシドから誘導される架橋メンバー又はモノアルキル又はモノアリールトリアルコキシラン又はジアルキル又はジアリールジアルコキシランから誘導されるポリマー鎖を含む、上記1又は2に記載の化合物。

4. 一つ以上の末端基又は架橋又はポリマー鎖が、R⁸₂SiO R⁹O_{1/2}、R⁸SiO_{1/2}又はR⁸₂SiO₂_{1/2}又はTiO_{4/2}又はR⁸TiO_{3/2}又はR⁸₂TiO_{2/2}又はAlO_{3/2}又はR⁸AlO_{2/2}から選ばれ、R⁸及びR⁹が上記1に定義の通りである、上記3に記載の化合物。

5. R⁸が、線状又は分岐のC₁₋₂₂-アルキル、アリール及びC₁₋₂₂-アルキルアリール基から独立して選ばれる、上記4に記載の化合物。

6. R⁸が、C₁₋₆-アルキル、C₂₋₁₂-アルケニル又はアリールである、上記5に記載の化合物。

7. 金属複合体M(L)_j (Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導され、酸化状態0～4であり、Lは、ハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアニド、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシから選ばれる一つ以上の所望により置換されていてもよいリガンドであり、jは整数の0～8である)を含み、一般式1の化合物が前記金属複合体に結合している、上記1～6のいずれか1項に記載の化合物。

8. Mが、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ、ロジウムから誘導され、0～4の酸化状態であり、Lが、ハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアナイト、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシから選ばれる一つ以上の所望により置換されていてもよいリガンドであり、jが整数0～4である、金属複合体M(L)_jをさらに含み、一般式1の化合物が前記金属複合体に結合している、上記1～7のいずれか1項に記載の化合物。

9. Xが、R¹、C(=W)R又は(CR³Z)_iCHR³Z又はOH又はO(M⁺)_{1/g}から選ばれ(式中、Wは酸素であり、ZはOR⁶、SR⁶又はNR⁶R⁷であり、RはR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷、NHNR⁶R⁷又はSR⁶であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC₁₋₂₀-アルキル基、C₂₋₂₀-アルケニル基又はC₂₋₂₀-アルキニル基、アリール基又はC₁₋₂₀-アルキルアリール基であり、Mはラントニド、アクチニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンである)、Vは所望により置換されていてもよいC₁₋₂₀-アルキル基、C₂₋₂₀-アルケニル基又はC₂₋₂₀-アルキニル基又はアリール基であるか又はC₁₋₂₀-アルキルアリールスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミン又はポリアルキルアミン又はホスフィン又は他のリン含有基であり；eは、整数の0～2であり；fは、整数の1～20、gは整数の1～4であり、iは整数の0～6であり、hは0～1である、上記1～8のいずれか1項に記載の化合物。

10. Xが、R¹、C(=W)R又は(CR³Z)_iCHR³Z又はOHから選ばれ(式中、Wは酸素であり、ZはOR⁶、SR⁶又はNR⁶R⁷であり、RはR⁶、OR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷、NHNR⁶R⁷又はSR⁶であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC₁₋₁₂-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基、アリール基又はC₁₋₁₂-アルキルアリール基であり、Mはラントニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンである)、Vは所望により置換されていてもよいC₁₋₆-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基又はアリール基であり、eは、整数の0～2であり；fは、整数の1～6

10

20

30

40

50

、gは整数の1~4であり、iは整数の0~2であり、hは0~1である、上記9に記載の化合物。

11. Xが、C(=W)R又は(CR³Z)_iCHR³Zから選ばれ(式中、Wは酸素であり、ZはOR⁶であり、RはOR⁶、O(M⁺)_{1/g}、NR⁶R⁷又はSR⁶であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC₁₋₁₂-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基、アリール基又はC₁₋₁₂-アルキルアリール基であり、Mはランタニド、主族又は遷移金属から誘導される金属イオンである)、Vは所望により置換されていてもよいC₁₋₆-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基又はアリール基であり、fは、整数の1~6、gは整数の1~4であり、iは整数の0~2であり、e及びhは0である、上記10に記載の化合物。

10

12. Mが、コバルト、マンガン、ニッケル、パラジウム、プラチナ、ロジウムから誘導され、0~4の酸化状態であり、Lが、一つ以上の所望により置換されていてもよいリガンド、例えばハライド、ニトレート、アセテート、カルボキシレート、シアナイト、スルフェート、カルボニル、イミン、アルコキシ、トリアリール又はトリアルキルホスフィン及びフェノキシであり、jが整数の0~4である金属複合体M(L)_jを含む、上記11に記載の化合物。

13. XがR¹であり、R¹がそれぞれ水素、所望により置換されていてもよい線状又は分岐のC₁₋₁₂-アルキル、C₂₋₆-アルケニル又はC₂₋₆-アルキニル基、アリール基又はC₁₋₁₂-アルキルアリール基であり、Vが所望により置換されていてもよいC₁₋₆-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基又はアリール基であり；eが、整数の0~2であり；fが、整数の1~6であり；hが0~1である、上記9に記載の化合物。

20

14. Xが、一つ以上のスルホン酸基を含むアリール基であり、Vが所望により置換されていてもよいC₁₋₆-アルキル基、C₂₋₆-アルケニル基又はC₂₋₆-アルキニル基又はアリール基であり、eが整数の0~2であり；fが整数の1~6であり、hが0である、上記13に記載の化合物。

15. シリケート酸素原子の遊離原子価が、一般式1の他の基のシリコン原子、水素、線状又は分岐のC₁₋₆-アルキル基により、又は末端基R⁸_qSiO_{1/2}により、又は架橋メンバーにより、又はポリマー鎖R⁸_qSiO_{k/2}(式中、R⁸は線状又は分岐のC₁₋₄アルキル基であり；kは、整数の2~3であり、qは整数の1~2であり；k+q=4であるようにし；i) bが0の場合、a:cの比が0.00001~100,000であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びCの両方が常に存在し、ii) bが1以上の場合、比a:bが0.00001~100,000であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びBが常に存在するようにされており、末端基及び/又は架橋リンカー及び/又はポリマー鎖のa+b+c+dの比が0~999:1で変化するような、a、b、c及びdは整数である)の一つ以上により飽和されている、上記9~14のいずれか1項に記載の化合物。

30

16. 整数a、b、c及びdが、i) bが0の場合、a:cの比が0.01~100であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びCの両方が常に存在し、ii) bが1以上の場合、比a:bが0.01~100であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びBの両方が常に存在し、末端基及び/又は架橋リンカー及び/又はポリマー鎖のa+b+c+dに対する比が0~99:1で変わるような整数である、上記15に記載の化合物。

17. 整数a、b、c及びdが、i) bが0の場合、a:cの比が0.01~5であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びCの両方が常に存在し、ii) bが1以上の場合、比a:bが0.01~5であり、一般式A_aB_bC_cD_dにおいてA及びBの両方が常に存在し、末端基及び/又は架橋リンカー及び/又はポリマー鎖のa+b+c+dに対する比が0~10:1であるような整数である、上記16に記載の化合物。

40

18. 上記1~17のいずれか1項に記載の化合物を供給ストリームと接触させ：

i) 望ましい生成物を製造するために供給ストリームの成分の触媒変換により化学反応を効率化するか；

ii) ストリームから供給ストリームの成分を除去するか；又は

iii) イオン交換方法において、供給ストリーム中のイオン種を除去することを含む供給材料の処理方法。

50

19. 炭素 - 炭素結合形成反応、酸化、還元、アルキル化、ポリマー化、ヒドロホルミル化、アリール化、アシル化、異性化、アルキル化、カルボキシル化、カルボニル化、エステル化、エステル交換又は転移反応を行うための、上記 1 8 に記載の方法。

20. 液体基質から不必要な有機化合物又は無機化合物を除去又はそれらの量低減するための、スカベンジャーとしての上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

21. 不必要な化合物を、反応混合物、老廃物ストリーム又は排水から除去するか、又は他の有機化合物に結合又は付着させる、上記 2 0 に記載の使用。

22. 反応混合物、廃棄ストリーム又は排水から、プラチナ、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又はニッケルの金属又はイオンを除去するか又はそれらの量を低減するため、又は他の有機化合物に結合又は付着するためのスカベンジャーとしての、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

23. 酸触媒としての、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

24. 酸化、還元、炭素 - 炭素結合形成反応、アルキル化、ポリマー化、ヒドロホルミル化、アリール化、アシル化、異性化、カルボキシル化、カルボニル化、エステル化、エステル交換又は転移反応のための、不均一系触媒としての上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

25. カチオン又はアニオン交換体としての、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

26. 生物分子、例えば酵素、ペプチド、タンパク及び核酸の固定化のための、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

27. 上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物及びキャリヤーを含む抗菌組成物。

28. 上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用及び抗菌剤としての上記 2 7 に記載の組成物。

29. 親水性モディファイヤ、耐炎剤、帯電防止剤、生物医学的装置用コーティング剤、撥水剤として、及びコーティング剤としての、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

30. 固相合成又は固相抽出及び精製のための、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

31. 不均一系触媒担体としての上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

32. 気体、液体及び固体の環境から、有機、生物学的又は無機の分子を分離又は精製するための、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

33. キラル分離のための、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

34. ゲルろ過、サイズ排除又はクロマトグラフィー媒体としての、上記 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

35. 有機化合物又は生物学的化合物の精製及び/又は同定のための、上記 3 4 に記載の使用。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ウィルソン ジョン ロバート ハウ

イギリス イー-1 4エヌエス ロンドン マイル エンド ロード ユニヴァーシティー オブ
ロンドン クイーン メアリー ケミストリー デパートメント フォスフォニックス リミテ
ッド内

(72)発明者 サリヴァン アリス キャロライン

イギリス イー-1 4エヌエス ロンドン マイル エンド ロード ユニヴァーシティー オブ
ロンドン クイーン メアリー ケミストリー デパートメント フォスフォニックス リミテ
ッド内

(72)発明者 マン シウード ピュイ

イギリス イー-1 4エヌエス ロンドン マイル エンド ロード ユニヴァーシティー オブ
ロンドン クイーン メアリー ケミストリー デパートメント フォスフォニックス リミテ
ッド内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平09-110989(JP, A)

国際公開第2003/091314(WO, A1)

特開2004-197018(JP, A)

特開平10-225638(JP, A)

特開昭51-071291(JP, A)

特開昭54-148100(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00-77/62

C08L 83/00-83/16