

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6110379号  
(P6110379)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F 1

**C07D 487/04** (2006.01)  
**C08G 64/34** (2006.01)  
**C07F 15/06** (2006.01)

C07D 487/04  
C08G 64/34  
C07F 15/06

1 4 8  
C S P

請求項の数 30 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2014-521723 (P2014-521723)  
(86) (22) 出願日 平成24年7月18日 (2012.7.18)  
(65) 公表番号 特表2014-522863 (P2014-522863A)  
(43) 公表日 平成26年9月8日 (2014.9.8)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2012/047140  
(87) 國際公開番号 WO2013/012895  
(87) 國際公開日 平成25年1月24日 (2013.1.24)  
審査請求日 平成27年7月2日 (2015.7.2)  
(31) 優先権主張番号 61/509,093  
(32) 優先日 平成23年7月18日 (2011.7.18)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 511046391  
ノボマー、 インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国, 02451 マサチュー  
セツツ州, ウォルサム, ウエスト ストリ  
ート 200, フロア4イー  
(74) 代理人 100078282  
弁理士 山本 秀策  
(74) 代理人 100113413  
弁理士 森下 夏樹  
(74) 代理人 100181674  
弁理士 飯田 貴敏  
(74) 代理人 100181641  
弁理士 石川 大輔  
(74) 代理人 230113332  
弁護士 山本 健策

最終頁に続く

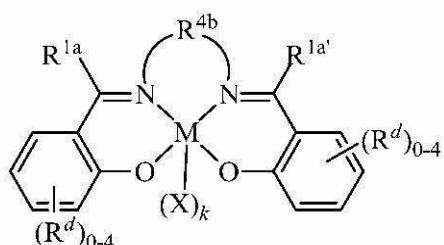
(54) 【発明の名称】金属錯体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属(M)およびカチオン性二環性グアニジニウム基(CG)を含むメタロサレネート錯体であって、ここで、該メタロサレネート錯体が式Iで表される、メタロサレネート錯体：

## 【化1】



10

I

式中、

R<sup>1a</sup> および R<sup>1a'</sup> は、独立して水素、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-12</sub> 脂肪族；C<sub>1-12</sub> ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、また

20

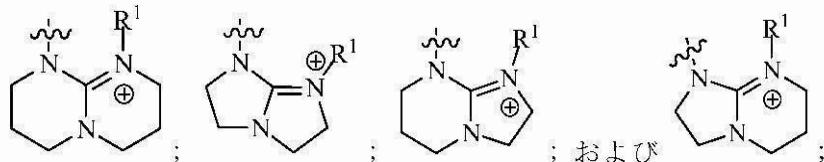
は硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；

各 R<sup>d</sup> は独立して - L - C G 基、ハロゲン、- O R、- N R<sub>2</sub>、- S R、- C N、- N O<sub>2</sub>、- SO<sub>2</sub> R、- SOR、- SO<sub>2</sub> NR<sub>2</sub>；- CNO、- NRSO<sub>2</sub> R、- NCO、- N<sub>3</sub>、- SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される、任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1</sub>~<sub>20</sub> 脂肪族；C<sub>1</sub>~<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族；フェニル；3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環；ここで、2つ以上の R<sup>d</sup> 基は介在原子と一緒になり任意で 1 つ以上のヘテロ原子を含む 1 つ以上の任意で置換された環を形成してもよく、ここで、該式 I のメタロサレネート錯体は 1 つ以上の R<sup>d</sup> を含み、そして 1 つ以上の R<sup>d</sup> は - L - C G 基であり；

各 L は独立して共有結合、または任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価 C<sub>1</sub>~<sub>12</sub> 炭化水素鎖であり、ここで L の 1 つ以上のメチレンユニットは、任意で、- Cy -、- CR<sub>2</sub> -、- NR -、- N(R)C(O) -、- C(O)N(R) -、- N(R)SO<sub>2</sub> -、- SO<sub>2</sub>N(R) -、- O -、- C(O) -、- OC(O) -、- OC(O)O -、- C(O)O -、- N(R)C(O)O -、- SiR<sub>2</sub> -、- S -、- SO -、または - SO<sub>2</sub> - により独立して置き換えられ；

各 C G は独立して遊離アミンを有さないカチオン性二環性グアニジニウム基であって下記からなる群より選択され：

【化 2】



式中、

R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub>~<sub>20</sub> 脂肪族であり；

各 Cy は独立して、下記から選択される任意で置換された二価環であり：フェニレン、3 - 7 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 2 のヘテロ原子を有する 3 - 7 員飽和もしくは部分不飽和單環式ヘテロシクリレン、または窒素、酸素から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 5 - 6 員ヘテロアリーレン；

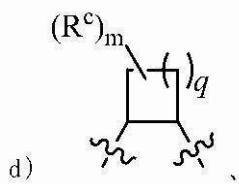
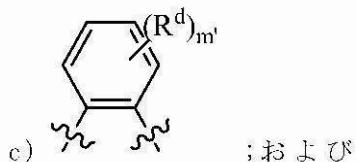
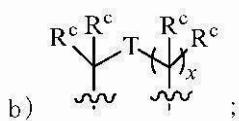
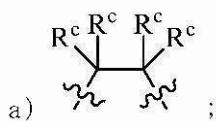
R<sup>4</sup><sup>b</sup> は下記からなる群より選択され：

10

20

30

## 【化3】



10

20

ここで

R<sup>c</sup> は独立して水素、ハロゲン、 - O R 、 - N R<sub>2</sub> 、 - S R 、 - C N 、 - N O<sub>2</sub> 、 - S O<sub>2</sub> R 、 - S O R 、 - S O<sub>2</sub> N R<sub>2</sub> ; - C N O 、 - N R S O<sub>2</sub> R 、 - N C O 、 - N<sub>3</sub> 、 - S i R<sub>3</sub> ; または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり : C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 脂肪族 ; C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族 ; フェニル ; 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環 ; または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環 ; ここで 2 つ以上の R<sup>c</sup> 基はこれらが接続された炭素原子および任意の介在原子と一緒にになり 1 つ以上の任意で置換された環を形成してもよく ;

R は、独立して水素、下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり : アシル ; C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 脂肪族 ; C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族 ; カルバモイル ; アリールアルキル ; フェニル ; 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環 ; 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環 ; および窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環、ここで同じ窒素原子上の 2 つの R 基は任意で一緒になり、任意で置換された 3 ~ 7 員環を形成することができ ;

T は下記からなる群より選択される二価リンカーであり : - N R - 、 - N ( R ) C ( O ) - 、 - C ( O ) N R - 、 - O - 、 - C ( O ) - 、 - O C ( O ) - 、 - C ( O ) O - 、 - S - 、 - S O - 、 - S O<sub>2</sub> - 、 - S i R<sub>2</sub> - 、 - C ( = S ) - 、 - C ( = N R ) - 、 または - N = N - ; ポリエーテル ; C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換炭素環 ; および C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換ヘテロ環 ;

M はコバルトであり ;

30

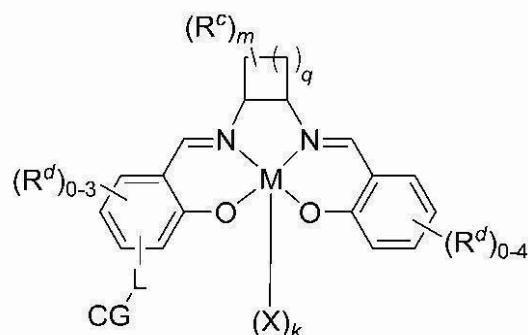
40

50

各 X は独立して好適な対イオンであり；  
 k は 0 ~ 2 (両端を含む) であり；  
 m は 0 ~ 6 (両端を含む) であり；  
 m' は 0 ~ 4 (両端を含む) であり；  
 q は 0 ~ 4 (両端を含む) であり；ならびに  
 x は 0 ~ 2 (両端を含む) である。

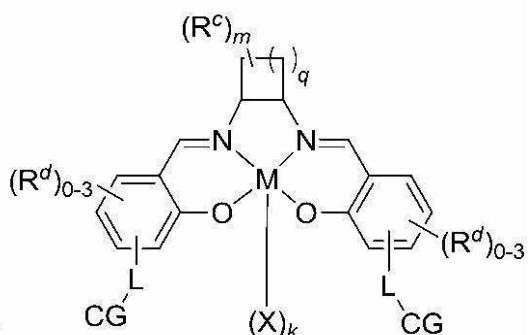
## 【請求項 2】

式 II または II - a を有する、請求項 1 に記載のメタロサレネート錯体：  
 【化 4】



II

または



II-a

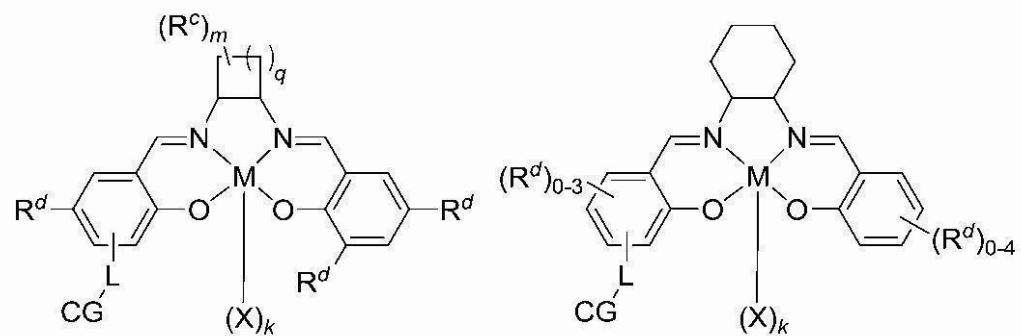
## 【請求項 3】

式 II - a a、II - b b、II - c c、II - d d、II - e e、II - f f、II - g g、またはII - h h を有する、請求項 1 に記載のメタロサレネート錯体：

10

20

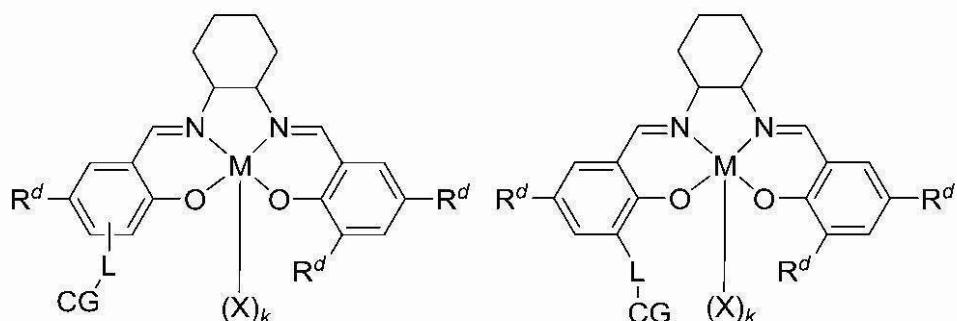
## 【化5】



10

II-aa

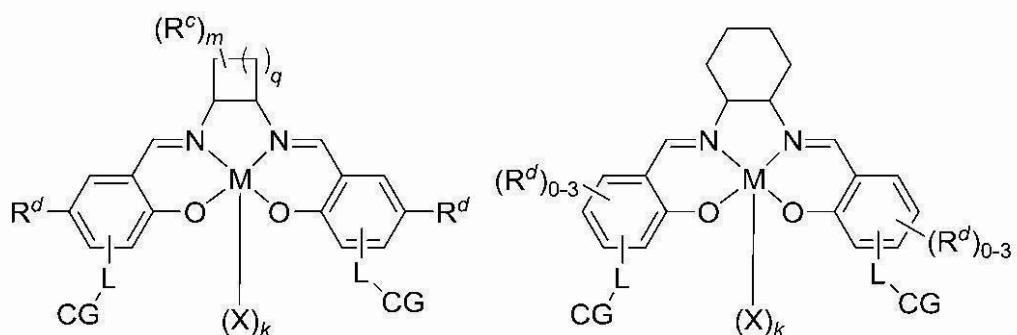
II-bb



20

II-cc

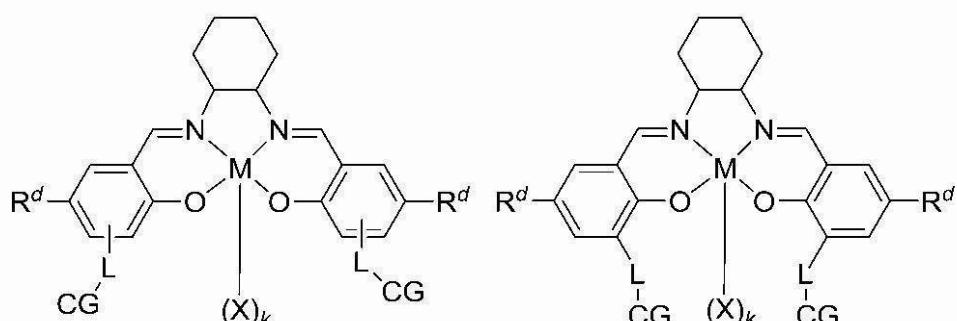
II-dd



30

II-ee

II-ff



40

II-gg

II-hh

## 【請求項4】

$R^{1-a}$ および $R^{1-a'}$ は水素である、請求項1に記載のメタロサレネート錯体。

## 【請求項5】

$R^d$ の1つは- $L-CG$ 基であり、任意の他の $R^d$ 基は任意で置換された $C_{1-20}$ 脂肪族基または任意で置換されたフェニル基である、請求項1に記載のメタロサレネート錯体。

## 【請求項6】

50

- L - は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 炭化水素鎖であり、ここで、L の 1、2、または 3 つのメチレンユニットは、任意で - C y -、- C R<sub>2</sub> -、- N R -、- N (R) C (O) -、- C (O) N (R) -、- N (R) S O<sub>2</sub> -、- S O<sub>2</sub> N (R) -、- O -、- C (O) -、- O C (O) -、- O C (O) O -、- C (O) O -、- N (R) C (O) O -、- Si R<sub>2</sub> -、- S -、- S O -、または - S O<sub>2</sub> - により独立して置き換えられる、請求項 1 - 3 のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項 7】

- L - は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 炭化水素鎖であり、ここで、L の 1 または 2 つのメチレンユニットは任意で、- N R -、- O -、または - C (O) - により独立して置き換えられる、請求項 6 に記載のメタロサレネート錯体。  
10

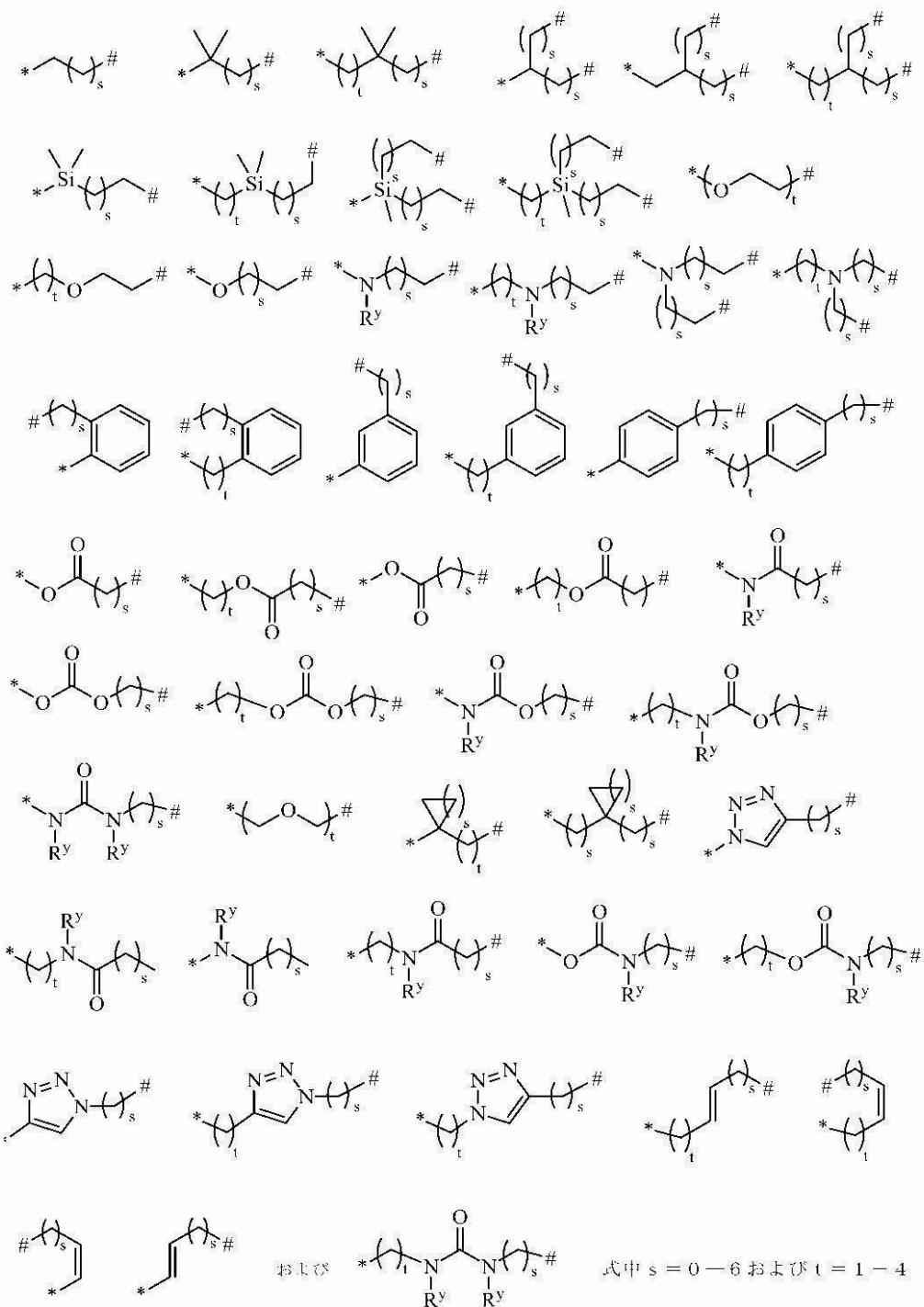
【請求項 8】

- L - は - (C H<sub>2</sub>)<sub>1 - 6</sub> - である、請求項 7 に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項 9】

- L - は下記からなる群より選択される、請求項 1 - 3 のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化6】

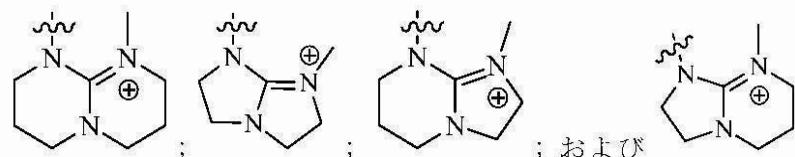


ここで、\* はサレンリガンドへの接続部位を表し、各 # は CG 基の接続の部位を表し、な  
らびに Ry は -H、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであ  
り：C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 脂肪族、3 ~ 7員複素環、フェニル、および 8 ~ 10員アリール。

## 【請求項 10】

CG は下記からなる群より選択される、請求項 6 に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化7】

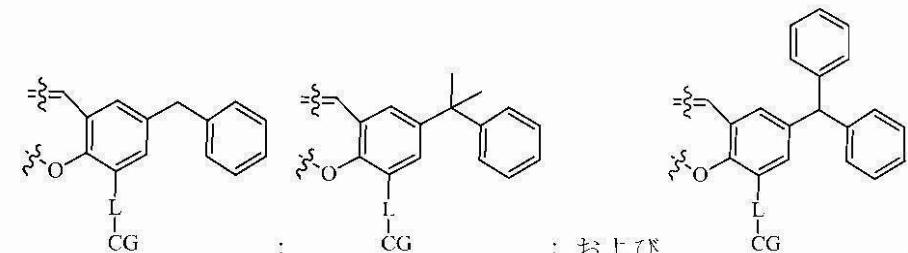
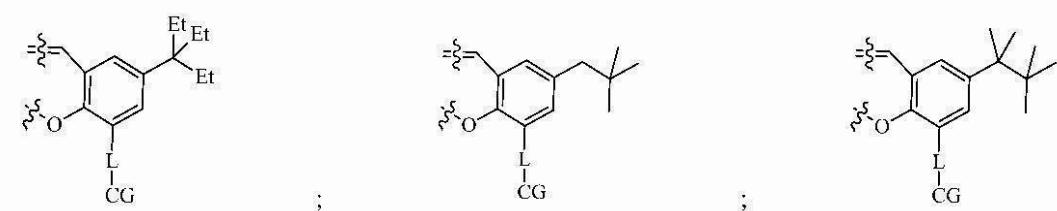
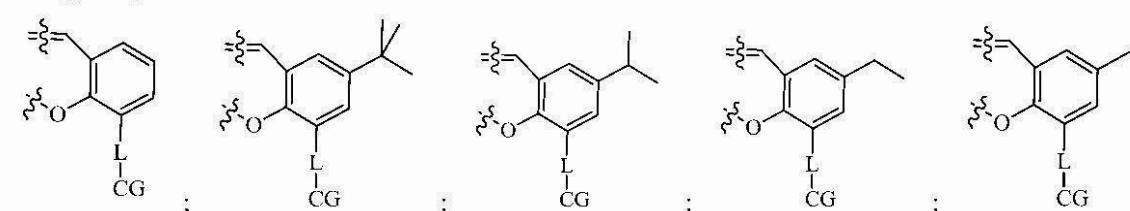


## 【請求項11】

前記金属錯体のリガンド部分は、下記からなる群より選択される部分構造を含む、請求項1-3のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体：

10

## 【化8】



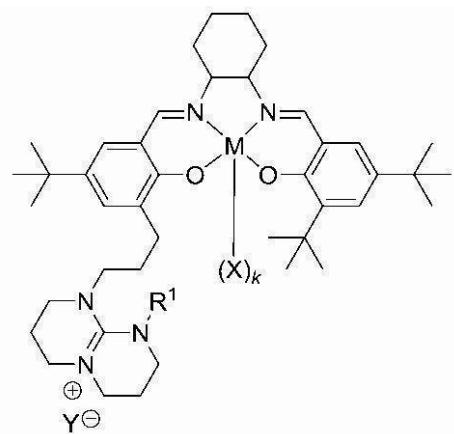
20

30

## 【請求項12】

式IIIを有する、請求項1に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化9】



40

III

50

式中：

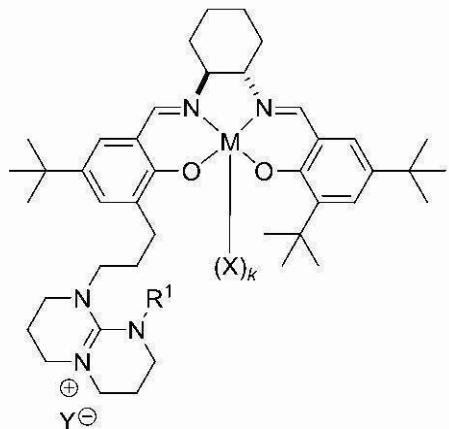
Yは、存在する場合、好適な対イオンであり；

kが2である場合、Yは存在せず、およびXは2つの单座部分または单一の二座部分を含み、あるいはXおよびYは一緒に好適なジアニオンを構成する。

【請求項13】

式III-aを有する、請求項1\_2に記載のメタロサレネート錯体：

【化10】



III-a

10

【請求項14】

R<sup>1</sup>はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、およびネオヘキシルからなる群より選択される、請求項1\_2に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項15】

R<sup>1</sup>はメチルである、請求項1\_4に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項16】

Yはハロゲン化物、水酸化物、カルボン酸、硫酸、リン酸、硝酸、アルキルスルホン酸、およびアリールスルホン酸からなる群より選択される、請求項1\_2に記載のメタロサレネート錯体。

30

【請求項17】

Yはクロロ、ブロモ、またはヨードである、請求項1\_6に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項18】

Yはクロロである、請求項1\_7に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項19】

Xは-O R<sup>x</sup>、-O(C=O)R<sup>x</sup>、-O(C=O)OR<sup>x</sup>、-O(C=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、-NC、-CN、-NO<sub>3</sub>、ハロゲン、-N<sub>3</sub>、-O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup>および-O P(R<sup>x</sup>)<sub>3</sub>からなる群より選択され、ここで、各R<sup>x</sup>は、独立して、水素、任意で置換された脂肪族、任意で置換されたヘテロ脂肪族、任意で置換されたアリールおよび任意で置換されたヘテロアリールから選択される、請求項1-3または1\_2のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

40

【請求項20】

kは1である、請求項1-3または1\_2のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項21】

kは2である、請求項1-3または1\_2のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項22】

50

X は炭酸である、請求項 2\_1 に記載のメタロサレネート錯体。

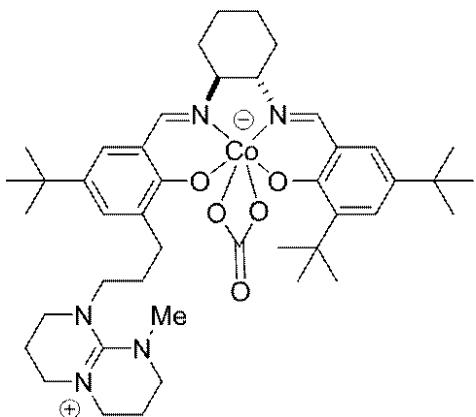
【請求項 2\_3】

R<sup>1</sup> はメチルであり、X は炭酸であり、k は 2 である、請求項 1\_2 に記載のメタロサレネート錯体。

【請求項 2\_4】

下記構造を有する、請求項 1\_2 に記載のメタロサレネート錯体：

【化 1\_1】



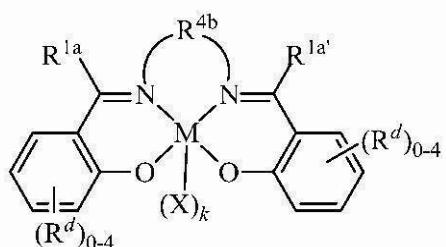
10

。

【請求項 2\_5】

式 I のメタロサレネート錯体であって、

【化 1】



20

I

30

式中、

R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 a'</sup> は、独立して水素、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1 - 12</sub> 脂肪族；C<sub>1 - 12</sub> ヘテロ脂肪族；フェニル；3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；

各 R<sup>d</sup> は独立して - L - C G 基、ハロゲン、- O R、- N R<sub>2</sub>、- S R、- C N、- N O<sub>2</sub>、- SO<sub>2</sub> R、- SOR、- SO<sub>2</sub> NR<sub>2</sub>；- C NO、- NRSO<sub>2</sub> R、- NCO、- N<sub>3</sub>、- SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される、任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1 - 20</sub> 脂肪族；C<sub>1 - 20</sub> ヘテロ脂肪族；フェニル；3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環；ここで、2 つ以上の R<sup>d</sup> 基は介在原子と一緒にな

40

50

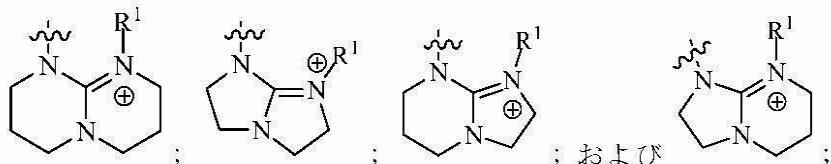
り任意で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の任意で置換された環を形成してもよく、各Lは独立して共有結合、または任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1</sub>~<sub>12</sub>炭化水素鎖であり、ここでLの1つ以上のメチレンユニットは、任意で、-C<sub>y</sub>-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-OC(O)O-、-C(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられ；

各CG基は、遊離アミンを有さないカチオン性二環性グアニジニウム基であり、

そしてここで、該カチオン性二環性グアニジニウム基は下記からなる群より選択されるメタロサレネート錯体：

10

## 【化12】



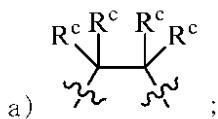
式中、R<sup>1</sup>は、式Iのメタロサレネート錯体によって形成されないポリマー骨格であり；

各C<sub>y</sub>は独立して、下記から選択される任意で置換された二価環であり：フェニレン、3~7員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~2のヘテロ原子を有する3~7員飽和もしくは部分不飽和单環式ヘテロシクリレン、または窒素、酸素から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロアリーレン；

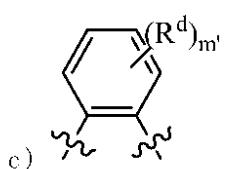
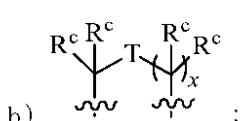
20

R<sup>4</sup><sup>b</sup>は下記からなる群より選択され：

## 【化3】



30



40

そして、

R<sup>c</sup>は独立して水素、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>脂肪族；C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和单環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員单環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または

50

窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環；ここで 2 つ以上の R<sup>c</sup> 基はこれらが接続された炭素原子および任意の介在原子と一緒にになり 1 つ以上の任意で置換された環を形成してもよく；

R は、独立して水素、下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：アシル；C<sub>1 - 2</sub> 脂肪族；C<sub>1 - 2</sub> ヘテロ脂肪族；カルバモイル；アリールアルキル；フェニル；3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；および窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環、ここで同じ窒素原子上の 2 つの R 基は任意で一緒になり、任意で置換された 3 ~ 7 員環を形成することができ；

T は下記からなる群より選択される二価リンカーであり：- N R -、- N (R) C (O) -、- C (O) NR -、- O -、- C (O) -、- OC (O) -、- C (O) O -、- S -、- SO -、- SO<sub>2</sub> -、- SiR<sub>2</sub> -、- C (= S) -、- C (= NR) -、または - N = N -；ポリエーテル；C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換炭素環；および C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換ヘテロ環；

M はコバルトであり；

各 X は独立して好適な対イオンであり；

k は 0 ~ 2 (両端を含む) であり；

m は 0 ~ 6 (両端を含む) であり；

m' は 0 ~ 4 (両端を含む) であり；

q は 0 ~ 4 (両端を含む) であり；ならびに

x は 0 ~ 2 (両端を含む) である。

### 【請求項 2 6】

エポキシドおよび二酸化炭素を請求項 1 に記載のメタロサレネート錯体と接触させ、ポリカーボネットポリマー組成物を形成させる工程を含み、前記ポリカーボネットポリマー組成物は共有結合された金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない、方法。

### 【請求項 2 7】

下記工程を含む方法：

i . エポキシドおよび二酸化炭素を請求項 1 に記載の金属錯体と接触させ、ポリカーボネットポリマー組成物を形成させる工程；および

i i . クロマトグラフィーを実施し、単離されたポリカーボネットポリマー組成物を得る工程。

### 【請求項 2 8】

前記単離されたポリカーボネットポリマー組成物は純粋である、請求項 2 7 に記載の方法。

### 【請求項 2 9】

前記単離されたポリカーボネットポリマー組成物は、前記金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない、請求項 2 7 に記載の方法。

### 【請求項 3 0】

下記工程を含む方法：

i . エポキシドおよび二酸化炭素を請求項 1 に記載の金属錯体と接触させ、ポリカーボネットポリマー組成物を形成させる工程；および

i i . クロマトグラフィーを実施し、実質的に単離された金属錯体を得る工程。

### 【発明の詳細な説明】

### 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年7月18に出願された米国仮特許出願第61/509,093号（その全内容は参考により本明細書に組み込まれる）に対し優先権を主張する。

## 【0002】

政府支援

本発明はエネルギー省により授与された助成金DE-FE0002474号の下、一部米国政府支援でなされた。米国政府は本発明においてある権利を有している。

## 【背景技術】

## 【0003】

様々な異なる金属錯体が、脂肪族ポリカーボネート（APC）を形成するエポキシドおよび二酸化炭素の共重合を実施するのに有用性を示しており、亜鉛またはアルミニウム塩に基づく錯体、複金属シアン化物錯体、および最近では、遷移金属配位錯体に基づくもの（例えば、ポルフィリン錯体、サレン錯体、など）が挙げられる。後者の型は、いくつかの利点、例えば高カーボネート量を有するポリカーボネートの生成、より容易な触媒調製、および重合前の誘導時間の減少を提供する。しかしながら、これらの触媒のいくつかは、重合中にポリマー鎖に結合する傾向を有し、これにより、触媒のポリマー生成物からの分離が複雑になり得る。そのため、改善された反応および/または生成物純度特性を有する新規金属錯体の継続した開発が依然として必要とされている。

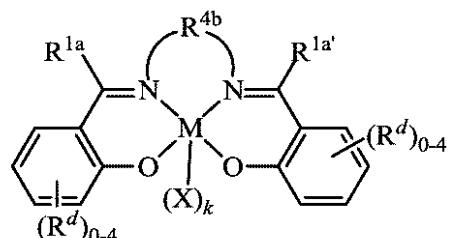
## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明は、とりわけ、カチオン性二環性グアニジニウム基を含むメタロサレネート錯体を提供し、ここで、カチオン性二環性グアニジニウム基は遊離アミンを有さない。いくつかの実施形態では、そのようなメタロサレネート錯体は式Iを有する：

## 【化1】



I

式中、R<sup>1a</sup>、R<sup>1a'</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>4b</sup>、k、M、およびXの各々は本明細書で記載される通りである。

本発明は、例えば、以下を提供する。

## (項目1)

カチオン性二環性グアニジニウム基を含むメタロサレネート錯体であって、前記カチオン性二環性グアニジニウム基は遊離アミンを有さない、メタロサレネート錯体。

## (項目2)

式Iを有する、項目1に記載のメタロサレネート錯体：

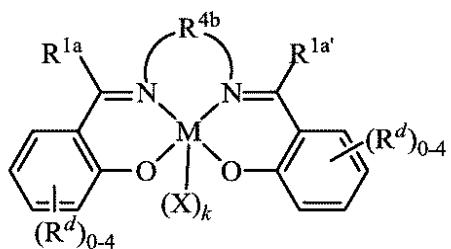
10

20

30

40

## 【化 3 0】



I

10

式中、

$R^{1a}$  および  $R^{1a'}$  は、独立して水素、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-12</sub>脂肪族；C<sub>1-12</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；

各  $R^d$  は独立して -L-CG 基、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される、任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-20</sub>脂肪族；C<sub>1-20</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；ここで、2つ以上の  $R^d$  基は介在原子と一緒にになり任意で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の任意で置換された環を形成してもよく、ここで  $R^d$  の少なくとも1つの事象は -L-CG 基であり；

各 L は独立して共有結合、または任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価 C<sub>1-12</sub>炭化水素鎖であり、ここで L の1つ以上のメチレンユニットは、任意で、-Cy-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-OC(O)O-、-C(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられ；

各 CG は独立して遊離アミンを有さないカチオン性二環性グアニジニウム基であり；

各 Cy は独立して、下記から選択される任意で置換された二価環であり：フェニレン、3~7員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~2のヘテロ原子を有する3~7員飽和もしくは部分不飽和單環式ヘテロシクリレン、または窒素、酸素から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロアリーレン；

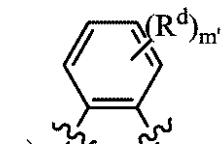
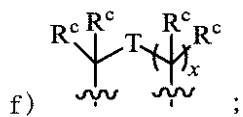
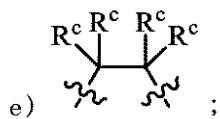
$R^{4b}$  は下記からなる群より選択され：

20

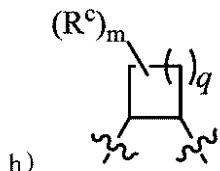
30

40

## 【化 3 1】



; および



、ここで

10

20

30

40

各事象における  $R^c$  は独立して水素、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NC<sub>O</sub>、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1~20</sub>脂肪族；C<sub>1~20</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；ここで2つ以上の  $R^c$  基はこれらが接続された炭素原子および任意の介在原子と一緒にになり1つ以上の任意で置換された環を形成してもよく；

各事象における R は、独立して水素、下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：アシル；C<sub>1~20</sub>脂肪族；C<sub>1~20</sub>ヘテロ脂肪族；カルバモイル；アリールアルキル；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；および窒素保護基、ここで同じ窒素原子上の2つの R 基は任意で一緒になり、任意で置換された3~7員環を形成することができ；

T は下記からなる群より選択される二価リンカーであり：-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)NR-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-SiR<sub>2</sub>-、-C(=S)-、-C(=NR)-、または-N=N-；ポリエーテル；C<sub>3~8</sub>置換または非置換炭素環；およびC<sub>1~8</sub>置換または非置換ヘテロ環；

50

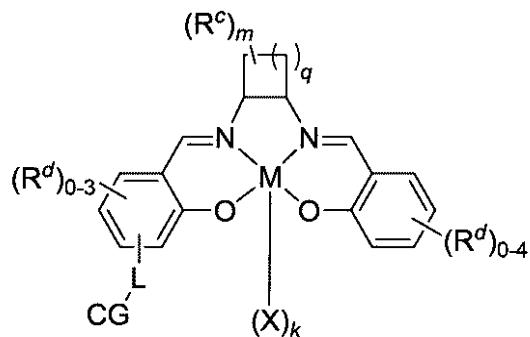
Mは金属原子であり；  
各Xは独立して好適な対イオンであり；  
kは0～2（両端を含む）であり；  
mは0～6（両端を含む）であり；  
m'は0～4（両端を含む）であり；ならびに  
qは0～4（両端を含む）であり；  
xは0～2（両端を含む）である。

(項目3)

式IIまたはII-aを有する、項目2に記載のメタロサレネート錯体：

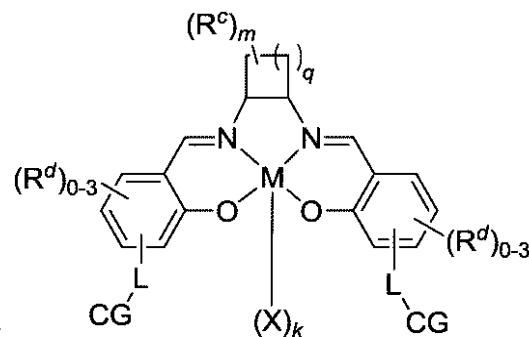
【化32】

10



II

または



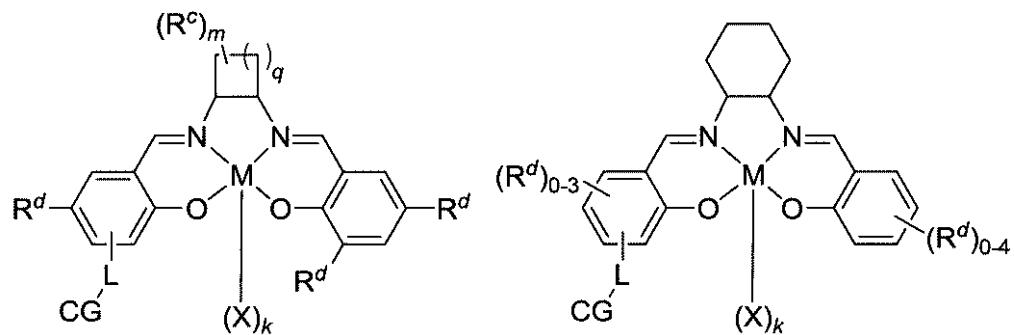
20

II-a

(項目4)

式II-a a、II-b b、II-c c、II-d d、II-e e、II-f f、II-g g、またはII-h hを有する、項目3に記載のメタロサレネート錯体：

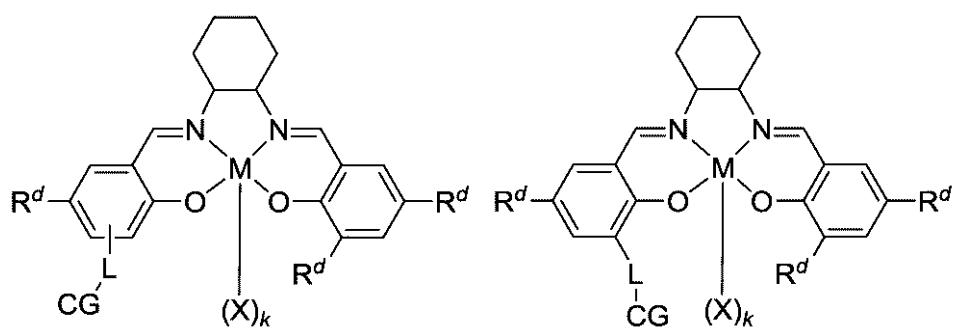
【化 3 3】



II-aa

II-bb

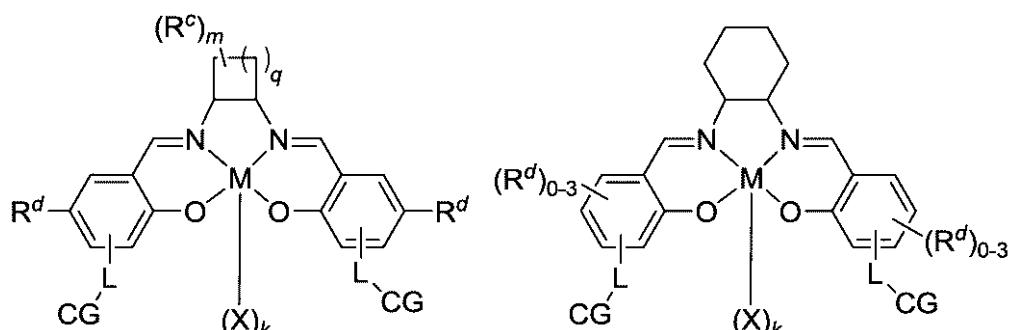
10



II-cc

II-dd

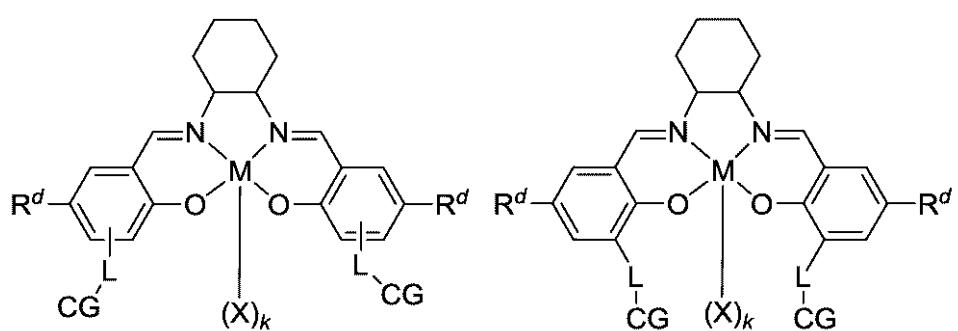
20



II-ee

II-ff

30



II-gg

II-hh

40

(項目 5)

R<sup>1-a</sup> および R<sup>1-a'</sup> は水素である、項目 1 に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 6)

50

MはCr、Mn、V、Fe、Co、Mo、W、Ru、Al、およびNiからなる群より選択される、項目2-4のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

(項目7)

$R^d$ の1つの事象は-L-CG基であり、任意の他の $R^d$ 基は任意で置換されたC<sub>1-2</sub>脂肪族基または任意で置換されたフェニル基である、項目6に記載のメタロサレネート錯体。

(項目8)

-L-は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-6</sub>炭化水素鎖であり、ここで、Lの1、2、または3つのメチレンユニットは、任意で-Cy-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-OC(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられる、項目2-4のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

(項目9)

-L-は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-6</sub>炭化水素鎖であり、ここで、Lの1または2つのメチレンユニットは任意で、-NR-、-O-、または-C(O)-により独立して置き換えられる、項目8に記載のメタロサレネート錯体。

(項目10)

-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-である、項目9に記載のメタロサレネート錯体。

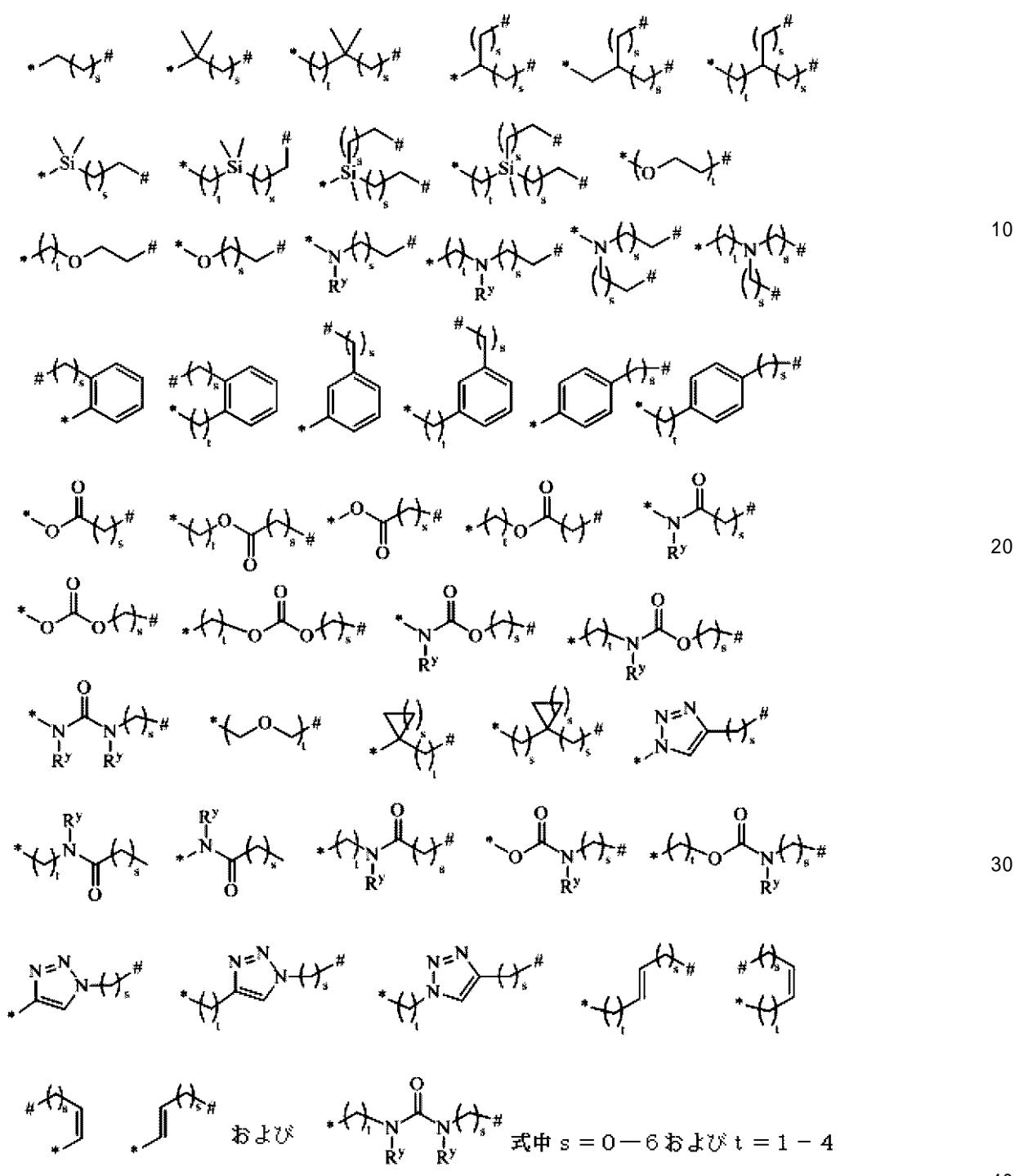
(項目11)

-L-は下記からなる群より選択される、項目2-4のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体：

10

20

【化 3 4】

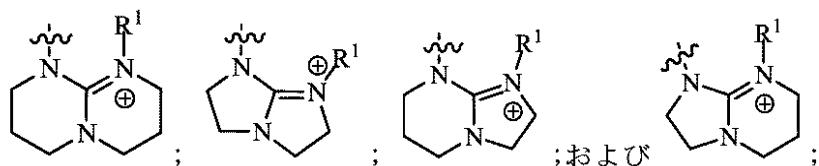


ここで、\* はサレンリガンドへの接続部位を表し、各 # は接続グアニジニウム基の接続部位を表し、ならびに  $R^y$  は -H、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：  $C_{1 - 6}$  脂肪族、3 ~ 7員複素環、フェニル、および 8 ~ 10員アリール。

(項目 1 2)

CG は下記からなる群より選択される、項目 8 に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化 3 5】



式中：

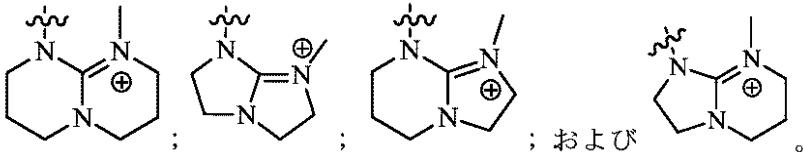
R<sup>1</sup> は - S (O) R、 - S (O)<sub>2</sub> R、 - CO<sub>2</sub> R、 - C (O) R、 - C (O) NR<sub>2</sub>  
、 - C (O) SR または R であり； ならびに

各 R は独立して、下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり： C<sub>1</sub> -  
C<sub>20</sub> 脂肪族； C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族； 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環；  
7 ~ 14 員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環； 窒素、酸素、または硫黄から  
独立して選択される 1 - 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環； 窒素、  
酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環； 窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテ  
ロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環； または窒素、酸素、  
または硫黄から独立して選択される 1 - 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロ  
アリール環； 酸素保護基； および窒素保護基、ここで、同じ窒素原子上の 2 つの R 基は任  
意で一緒になり、任意で置換された 3 ~ 7 員環を形成することができる。

(項目 13)

CG は下記からなる群より選択される、項目 12 に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化 3 6】



(項目 14)

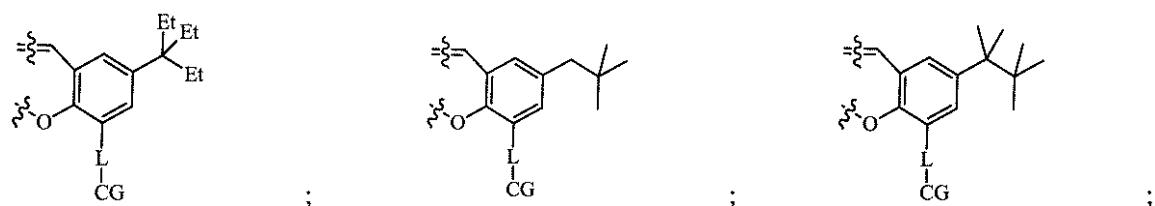
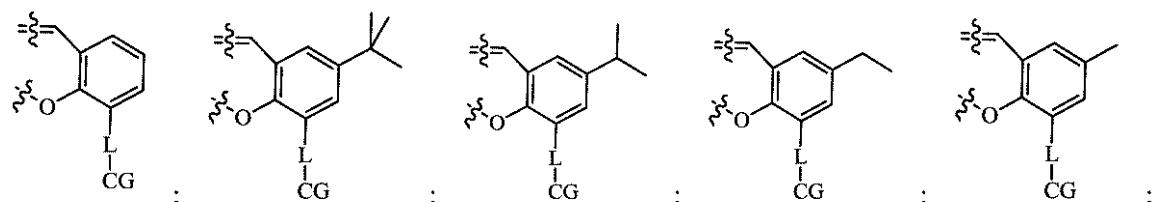
前記金属錯体のリガンド部分は、下記からなる群より選択される部分構造を含む、項目  
2 - 4 のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体：

10

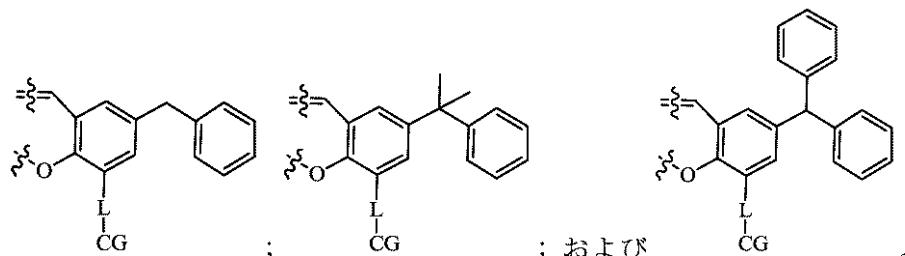
20

30

## 【化37】



10

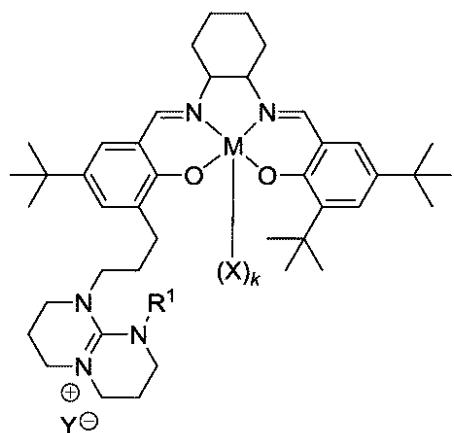


20

## (項目15)

式IIIを有する、項目2に記載のメタロサレネート錯体：

## 【化38】



30

III

40

式中：

R<sup>1</sup> は -S(O)R、-S(O)<sub>2</sub>R、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)R、-C(O)NR<sub>2</sub>、-C(O)SR、またはRであり；

各Rは独立して、下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり：C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>脂肪族；C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環；7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテ

50

口原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；および窒素保護基、ここで、同じ窒素原子上の 2 つの R 基は、任意で一緒になり、任意で置換された 3 ~ 7 員環を形成することができ；ならびに

各 X は独立して好適な対イオンであり；ならびに

Y は、存在する場合、好適な対イオンであり；

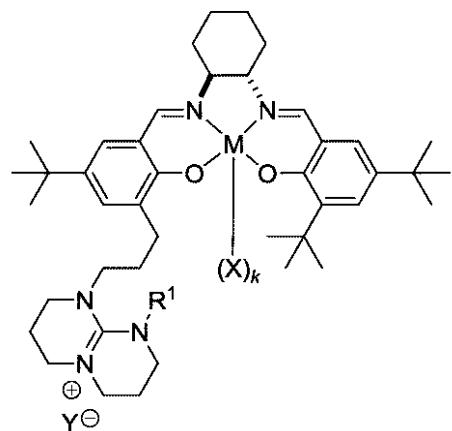
k が 2 である場合、Y は存在せず、および X は 2 つの単座部分または单一の二座部分を含み、あるいは X および Y は一緒になり好適なジアニオンを構成する。

(項目 16)

式 III-a を有する、項目 15 に記載のメタロサレネート錯体：

10

【化 39】



20

III-a

(項目 17)

R<sup>1</sup> はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、およびネオヘキシルからなる群より選択される、項目 15 に記載のメタロサレネート錯体。

30

(項目 18)

R<sup>1</sup> はメチルである、項目 17 に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 19)

Y はハロゲン化物、水酸化物、カルボン酸、硫酸、リン酸、硝酸、アルキルスルホン酸、およびアリールスルホン酸からなる群より選択される、項目 15 に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 20)

Y はクロロ、ブロモ、またはヨードである、項目 19 に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 21)

40

Y はクロロである、項目 20 に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 22)

X は -OR<sup>x</sup>、-O(C=O)R<sup>x</sup>、-O(C=O)OR<sup>x</sup>、-O(C=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、-NC、-CN、-NO<sub>3</sub>、ハロゲン、-N<sub>3</sub>、-O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup> および -OP(R<sup>x</sup>)<sub>3</sub> からなる群より選択され、ここで、各 R<sup>x</sup> は、独立して、水素、任意で置換された脂肪族、任意で置換されたヘテロ脂肪族、任意で置換されたアリールおよび任意で置換されたヘテロアリールから選択される、項目 2-4 または 15 のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 23)

k は 1 である、項目 2-4 または 15 のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

50

(項目 24)

kは2である、項目2-4または15のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 25)

Xは炭酸である、項目24に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 26)

R<sup>1</sup>はメチルであり、Xは炭酸であり、kは2である、項目15に記載のメタロサレネート錯体。

(項目 27)

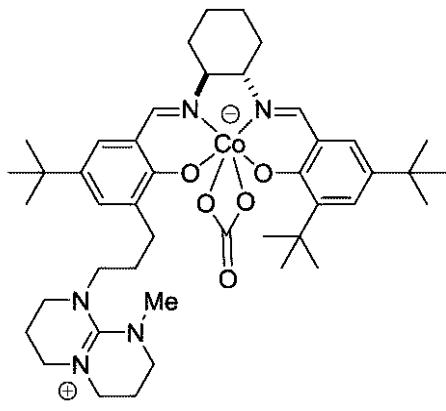
Mはコバルトである、項目2-4または15のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体。

10

(項目 28)

下記構造を有する、項目15に記載のメタロサレネート錯体：

【化40】



20

。

(項目 29)

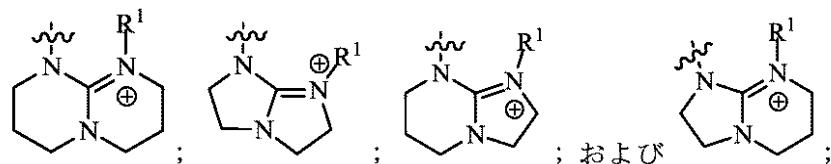
カチオン性二環性グアニジニウム基を含むメタロサレネート錯体であって、前記カチオン性二環性グアニジニウム基は遊離アミンを有さず、前記グアニジニウム基はポリマーに共有結合される、メタロサレネート錯体。

(項目 30)

30

カチオン性二環性グアニジニウム基は下記からなる群より選択される、項目29に記載のメタロサレネート錯体：

【化41】



式中、R<sup>1</sup>はポリマーである。

40

(項目 31)

エポキシドおよび二酸化炭素を項目1-30のいずれか一項に記載のメタロサレネート錯体と接触させ、ポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程を含み、前記ポリカーボネートポリマー組成物は共有結合された金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない、方法。

(項目 32)

下記工程を含む方法：

i. エポキシドおよび二酸化炭素を項目1-30のいずれか一項に記載の金属錯体と接触させ、ポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程；および

ii. クロマトグラフィーを実施し、単離されたポリカーボネートポリマー組成物をうる

50

工程。

(項目33)

前記単離されたポリカーボネートポリマー組成物は純粋である、項目32に記載の方法。  
(項目34)

前記単離されたポリカーボネートポリマー組成物は、前記金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない、項目32に記載の方法。

(項目35)

下記工程を含む方法：

i . エポキシドおよび二酸化炭素を項目1 - 30のいずれか一項に記載の金属錯体と接触させ、ポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程；および

10

i i . クロマトグラフィーを実施し、実質的に単離された、無傷の金属錯体を得る工程。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】式Iの化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図2】中間化合物6の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図3】実施例2に記載されるように、シリカゲルカラム上にポンピングされ、溶離された触媒Aからのシリカゲルクロマトグラフィー-ポリマー-ドープの写真を示す図である。

【図4】実施例2に記載されるように、シリカゲルカラム上にポンピングされ、溶離された触媒Aからのシリカゲルクロマトグラフィー-ポリマー-ドープの写真を示す図である。

【図5】シリカゲルクロマトグラフィーから回収された触媒A(ビス-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>塩)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

20

【図6】実施例2に記載されるように、シリカゲルカラム上にポンピングされ、溶離された触媒Bからのシリカゲルクロマトグラフィー-ポリマー-ドープの写真を示す図である。

【図7】実施例2に記載されるように、シリカゲルカラム上にポンピングされ、溶離された触媒Bからのシリカゲルクロマトグラフィー-ポリマー-ドープの写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

定義

特定の官能基および化学用語の定義は下記でより詳細に記載される。この発明のために、化学元素は元素周期表、CASバージョン、Handbook of Chemistry and Physics, 75<sup>th</sup> Ed.、内表紙にしたがい同定され、特定の官能基は、その中で記載されるように一般に規定される。加えて、有機化学の一般原理、ならびに特定の官能部分および反応性はOrganic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March's Advanced Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3<sup>rd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987(その各々の全内容は参照により本明細書に組み込まれる)において記載される。

30

【0007】

本発明のある化合物は1つ以上の不斉中心を含むことができ、よって、様々な立体異性形態、例えば、鏡像異性体および/またはジアステレオマーで存在することができる。よって、発明の化合物およびその組成物は個々の鏡像異性体、ジアステレオマーまたは幾何異性体の形態で存在することができ、または立体異性体の混合物の形態で存在することができる。あるある実施形態では、本発明の化合物はエナンチオピュア化合物である。あるある実施形態では、鏡像異性体またはジアステレオマーの混合物が提供される。

40

50

## 【0008】

さらに、本明細書で記載される化合物は、別記されない限り、ZまたはE異性体のいずれかとして存在することができる1つ以上の二重結合を有し得る。本発明は加えて、化合物を他の異性体を実質的に含まない個々の異性体として、または、様々な異性体の混合物、例えば、鏡像異性体のラセミ混合物として含む。上記化合物それ自体に加えて、この発明はまた、1つ以上の化合物を含む組成物を含む。

## 【0009】

本明細書では、「異性体」という用語は、任意のおよび全ての幾何異性体および立体異性体を含む。例えば、「異性体」は、本発明の範囲内にある、cis-およびtrans-異性体、E-およびZ-異性体、R-およびS-鏡像異性体、ジアステレオマー、(d)-異性体、(l)-異性体、そのラセミ混合物、およびその他の混合物を含む。例えば、立体異性体は、いくつかの実施形態では、1つ以上の対応する立体異性体を実質的に含まずに提供することができ、「立体化学的にエンリッチ」とも呼ばれ得る。10

## 【0010】

特定の鏡像異性体が好ましい場合、いくつかの実施形態では、反対の鏡像異性体を実質的に含まずに提供することができ、「光学的にエンリッチ」とも呼ばれ得る。「光学的にエンリッチ」は本明細書では、化合物またはポリマーが著しくより大きな割合の1つの鏡像異性体から構成されることを意味する。あるある実施形態では、化合物は少なくとも約90重量%の好ましい鏡像異性体から構成される。他の実施形態では化合物は、少なくとも約95%、98%、または99重量%の好ましい鏡像異性体から構成される。好ましい鏡像異性体は、ラセミ混合物から、当業者に知られている任意の方法、例えばキラル高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)およびキラル塩の形成および結晶化により単離することができ、または不斉合成により調製され得る。例えば、Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., et al., Tetrahedron 33:272  
5

(1977); Eliel, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)を参照されたい。20  
30

## 【0011】

「エポキシド」という用語は、本明細書では、置換または非置換オキシランを示す。そのような置換オキシランとしては、一置換オキシラン、二置換オキシラン、三置換オキシラン、および四置換オキシランが挙げられる。そのようなエポキシドは本明細書で規定されるようにさらに任意で置換され得る。あるある実施形態では、エポキシドは単一のオキシラン部分を含む。あるある実施形態では、エポキシドは2つ以上のオキシラン部分を含む。40

## 【0012】

「ポリマー」という用語は、本明細書では、高い相対分子量の分子を示し、その構造は低い相対分子量の分子から実際にまたは概念的に誘導されるユニットの多数の繰り返しを含む。あるある実施形態では、ポリマーは、CO<sub>2</sub>およびエポキシドから誘導される実質的に交互のユニットから構成される(例えば、ポリ(エチレンカーボネート))。あるある実施形態では、本発明のポリマーはコポリマー、ターポリマー、ヘテロポリマー、ブロッコポリマー、または2つ以上の異なるエポキシドモノマーを組み込んだテーパードヘテロポリマーである。

## 【0013】

「ハロ」および「ハロゲン」という用語は、本明細書では、フッ素(フルオロ、-F)50

、塩素(クロロ、-Cl)、臭素(ブロモ、-Br)、およびヨウ素(ヨード、-I)から選択される原子を示す。

#### 【0014】

「脂肪族」または「脂肪族基」という用語は、本明細書では、直鎖(すなわち、非分枝)、分枝、または環状(縮合、架橋、およびスピロ縮合多環式を含む)であってもよく、完全に飽和されてもよく、または1つ以上の不飽和ユニットを含んでもよいが、芳香族ではない炭化水素部分を示す。別記されない限り、脂肪族基は1-40の炭素原子を含む。あるある実施形態では、脂肪族基は1-20の炭素原子を含む。あるある実施形態では、脂肪族基は3-20の炭素原子を含む。あるある実施形態では、脂肪族基は1-12の炭素原子を含む。あるある実施形態では、脂肪族基は1-8の炭素原子を含む。あるある実施形態では、脂肪族基は1-6の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、脂肪族基は1-4の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では脂肪族基は1-3の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、脂肪族基は1または2の炭素原子を含む。好適な脂肪族基としては、直鎖または分枝、アルキル、アルケニル、およびアルキニル基、およびそれらの混成物、例えば(シクロアルキル)アルキル、(シクロアルケニル)アルキルまたは(シクロアルキル)アルケニルが挙げられるが、それらに限定されない。10

#### 【0015】

「ヘテロ脂肪族」という用語は、本明細書では、1つ以上の炭素原子が酸素、硫黄、窒素、またはリンからなる群より選択される1つ以上の原子により独立して置き換えられた脂肪族基を示す。あるある実施形態では、1~6の炭素原子が1つ以上の酸素、硫黄、窒素、またはリンにより独立して置き換えられる。ヘテロ脂肪族基は置換または非置換、分枝または非分枝、環状または非環状であってもよく、飽和、不飽和または部分不飽和基を含み得る。20

#### 【0016】

「不飽和」という用語は、本明細書では、部分が1つ以上の二重または三重結合を有することを意味する。

#### 【0017】

「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」という用語(単独で、またはより大きな部分の一部として使用される)は、本明細書で記載されるように、3~12員を有する飽和または部分不飽和環状脂肪族单環式または多環式環系を示し、ここで、脂肪族環系は、上記で規定され、本明細書で記載されるように、任意で置換される。脂環式基としては、限定はされないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロヘプテニル、シクロオクチル、シクロオクテニル、ノルボルニル、アダマンチル、およびシクロオクタジエニルが挙げられる。いくつかの実施形態では、シクロアルキルは3-6の炭素を有する。「脂環式」、「炭素環」または「炭素環式」という用語はまたは、1つ以上の芳香族または非芳香族環に縮合された脂肪族環を含み、例えばデカヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチルであり、ここで、ラジカルまたは接続点は脂肪族環上にある。あるある実施形態では、「3~7員炭素環」という用語は、3~7員飽和または部分不飽和单環式炭素環を示す。30

#### 【0018】

「アルキル」という用語は、本明細書では、1~6の炭素原子を含む脂肪族部分から、单一の水素原子の除去により誘導される飽和、直鎖または分枝鎖炭化水素ラジカルを示す。別記されない限り、アルキル基は1-12の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルキル基は1-8の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルキル基は1-6の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アルキル基は1-5の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アルキル基は1-4の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルキル基は1-2の炭素原子を含む。アルキルラジカルの例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソブ40

ロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、sec - ペンチル、イソペンチル、tert - ブチル、n - ペンチル、ネオペンチル、n - ヘキシル、sec - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - デシル、n - ウンデシル、ドデシル、などが挙げられるが、それらに限定されない。

## 【0019】

「アルケニル」という用語は、本明細書では、少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合を有する直鎖または分枝鎖脂肪族部分から、単一の水素原子の除去により誘導される一価基を示す。別記されない限り、アルケニル基は2 - 12の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルケニル基は2 - 8の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルケニル基は2 - 6の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アルケニル基は2 - 5の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルケニル基は2 - 4の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルケニル基は2 - 3の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルケニル基は2の炭素原子を含む。アルケニル基としては、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1 - メチル - 2 - プテン - 1 - イル、などが挙げられる。

10

## 【0020】

「アルキニル」という用語は、本明細書では、少なくとも1つの炭素 - 炭素三重結合を有する直鎖または分枝鎖脂肪族部分から、単一の水素原子の除去により誘導される一価基を示す。別記されない限り、アルキニル基は2 - 12の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルキニル基は2 - 8の炭素原子を含む。あるある実施形態では、アルキニル基は2 - 6の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アルキニル基は2 - 5の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルキニル基は2 - 4の炭素原子を含み、いくつかの実施形態ではアルキニル基は2 - 3の炭素原子を含み、いくつかの実施形態では、アルキニル基は2の炭素原子を含む。代表的なアルキニル基としては、エチニル、2 - プロピニル(プロパルギル)、1 - プロピニル、などが挙げられるが、それらに限定されない。

20

## 【0021】

「アルコキシ」という用語は、本明細書では、親分子に酸素原子を介して接続された、前に規定されたアルキル基を示す。アルコキシの例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、tert - ブトキシ、ネオペントキシ、およびn - ヘキソキシが挙げられるが、それらに限定されない。

## 【0022】

30

「アシル」という用語は、本明細書では、カルボニル含有官能基、例えば、-C(=O)R'を示し、式中、R'は水素または任意で置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、複素環、アリール、ヘテロアリール基であり、あるいは(例えば、水素または脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、またはヘテロアリール部分で)置換された酸素または窒素含有官能基(例えば、カルボン酸、エステル、またはアミド官能基を形成する)である。「アシルオキシ」という用語は、本明細書では、親分子に酸素原子を介して接続されたアシル基を示す。

## 【0023】

「アリール」という用語(単独で、または、「アラルキル」、「アラルコキシ」、または「アリールオキシアルキル」におけるようにより大きな部分の一部として使用される)は、合計5 ~ 20の環員を有する单環式および多環式環系を示し、ここで、系中の少なくとも1つの環は芳香族であり、系中の各環は3 ~ 12の環員を含む。「アリール」という用語は、「アリール環」という用語と同じ意味で使用され得る。本発明のあるある実施形態では、「アリール」は、芳香族環系を示し、これは、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラシルなどを含むが、それらに限定されず、これらは1つ以上の置換基を有し得る。本明細書では、芳香環が1つ以上の追加の環に縮合されている基もまた「アリール」という用語の範囲内に含められ、例えばベンゾフラニル、インダニル、フタルイミジル、ナフチミジル、フェナントリイミジル(phenantriimidyl)、またはテトラヒドロナフチル、などである。あるある実施形態では、「6 ~ 10員アリール」という用語は、フェニルまたは8 ~ 10員多環式アリール環を示す。

40

50

## 【0024】

「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-」という用語（単独で、またはより大きな部分、例えば、「ヘテロアラルキル」、または「ヘテロアラルコキシ」の一部として使用される）は、5～14の環原子、好ましくは5、6、または9の環原子を有し；環状アレイにおいて共有される6、10、または14の電子を有し；炭素原子に加えて、1～5のヘテロ原子を有する基を示す。「ヘテロ原子」という用語は、窒素、酸素、または硫黄を示し、窒素または硫黄の任意の酸化形態、および塩基性窒素の任意の四級化形態を含む。ヘテロアリール基としては、限定はされないが、チエニル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリジニル、ブリニル、ナフチリジニル、ベンゾフラニルおよびブテリジニルが挙げられる。「ヘテロアリール」および「ヘテロアル-」という用語はまた、本明細書では、芳香族複素環が1つ以上のアリール、脂環式、またはヘテロシクリル環に縮合された基を示し、ここでラジカルまたは接続点は芳香族複素環上にある。非制限的な例としては、インドリル、イソインドリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、4H-キノリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、およびピリド[2,3-b]-1,4-オキサジン-3(4H)-オンが挙げられる。ヘテロアリール基は单環または二環であり得る。「ヘテロアリール」という用語は、「ヘテロアリール環」、「ヘテロアリール基」、または「複素芳香族」という用語と同じ意味で使用することができ、これらの用語のいずれかは、任意で置換された環を含む。「ヘテロアラルキル」という用語は、ヘテロアリールにより置換されたアルキル基を示し、ここで、アルキルおよびヘテロアリール部分は独立して、任意で置換される。あるある実施形態では、「5～12員ヘテロアリール」という用語は窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～3のヘテロ原子を有する5～6員ヘテロアリール環、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～4のヘテロ原子を有する8～12員二環式ヘテロアリール環を示す。

## 【0025】

本明細書では、「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「複素環ラジカル」、および「複素環」という用語は同じ意味で使用され、飽和または部分不飽和され、炭素原子に加えて、1つ以上の、好ましくは1～4の、上記で規定されるヘテロ原子を有する安定な5～7員单環式または7～14員多環式複素環部分を示す。ヘテロ環の環原子に関連して使用される場合、「窒素」という用語は、置換された窒素を含む。一例として、酸素、硫黄または窒素から選択される0～3のヘテロ原子を有する飽和または部分不飽和環では、窒素はN(3,4-ジヒドロ-2H-ピロリルにおける場合)、NH(ピロリジニルにおける場合)、または<sup>+</sup>NR(N-置換ピロリジニルにおける場合)であってもよい。いくつかの実施形態では、「3～7員複素環」という用語は、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～2のヘテロ原子を有する3～7員飽和または部分不飽和单環式複素環を示す。

## 【0026】

複素環は、安定な構造が得られる任意のヘテロ原子または炭素原子でそのペンダント基に接続させることができ、環原子のいずれも任意で置換させることができる。そのような飽和または部分不飽和複素環ラジカルの例としては、限定はされないが、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピロリドニル、ピペリジニル、ピロリニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、オキサゾリジニル、ピペラジニル、ジオキサンール、ジオキソラニル、ジアゼピニル、オキサゼピニル、チアゼピニル、モルホリニル、およびキヌクリジニルが挙げられる。「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリル環」、「複素環基」、「複素環部分」、お

10

20

30

40

50

より「複素環ラジカル」という用語は本明細書では同じ意味で使用され、これらはまたヘテロシクリル環が、1つ以上のアリール、ヘテロアリール、または脂環式環に縮合された基を含み、例えばインドリニル、3H-インドリル、クロマニル、フェナントリジニル、またはテトラヒドロキノリニルであり、ここで、ラジカルまたは接続点はヘテロシクリル環上にある。ヘテロシクリル基は単環または二環であってもよい。「ヘテロシクリアルキル」という用語は、ヘテロシクリルにより置換されたアルキル基を示し、ここで、アルキルおよびヘテロシクリル部分は独立して任意で置換される。

## 【0027】

本明細書では、「部分不飽和」という用語は、少なくとも1つの二重または三重結合を含む環部分を示す。「部分不飽和」という用語は、複数の不飽和部位を有する環を含むことが意図されるが、しかし、本明細書で規定されるような、アリールまたはヘテロアリール部分を含むことは意図されない。

## 【0028】

本明細書では、本発明の化合物は「任意で置換された」部分を含み得る。一般に、「置換された」という用語は、「任意で」という用語が前に付いていてもいなくても、指定された部分の1つ以上の水素が好適な置換基で置き換えられることを意味する。別記されない限り、「任意で置換された」基は好適な置換基を、基の各置換可能な位置に有してもよく、任意のある構造内の1を超える位置が、特定の基から選択される1を超える置換基で置換され得る場合、置換基は、全ての位置で同じかたまたは異なり得る。この発明により想定される置換基の組み合わせは、好ましくは安定なまたは化学的に実行可能な化合物が形成されるものである。「安定な」という用語は、本明細書では、本明細書で開示される1つ以上の目的のために、それらの生成、検出、および、あるある実施形態では、それらの回収、精製、および使用を可能にする条件に供せられても実質的に変化しない化合物を示す。

## 【0029】

「任意で置換された」基の置換可能な炭素原子上の好適な一価置換基は独立してハロゲン；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>OR；-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)OR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>CH(OR)<sub>2</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>SR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>Ph(R°で置換されてもよい)；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph(R°で置換されてもよい)；-CH=CHPh(R°で置換されてもよい)；-N<sub>2</sub>；-CN；-N<sub>3</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>N(R)<sub>2</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>N(R)C(O)R；-N(R)C(S)R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>N(R)C(O)N<sub>2</sub>；-N(R)C(S)NR<sub>2</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>N(R)C(O)OR；-N(R)N(R)C(O)R；-N(R)N(R)C(O)NR<sub>2</sub>；-N(R)N(R)C(O)OR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)R；-C(S)R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)OR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)N(R)<sub>2</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)SR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)OSiR<sub>3</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>OC(O)R；-OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>SR-、SC(S)SR°；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>SC(O)R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>C(O)NR<sub>2</sub>；-C(S)NR<sub>2</sub>；-C(S)SR°；-SC(S)SR°；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>OC(O)NR<sub>2</sub>；-C(O)N(OR)R；-C(O)C(O)R；-C(O)CH<sub>2</sub>C(O)R；-C(NOR)R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>SSR；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>S(O)<sub>2</sub>R；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>OS(O)<sub>2</sub>R；-S(O)<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>S(O)R；-N(R)S(O)<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-N(R)S(O)<sub>2</sub>R；-P(O)<sub>2</sub>R；-P(O)R<sub>2</sub>；-OP(O)R<sub>2</sub>；-OP(O)(OR)<sub>2</sub>；SiR<sub>3</sub>；-(C<sub>1-4</sub>直鎖または分枝アルキレン)O-N(R)<sub>2</sub>；または-(C<sub>1-4</sub>直鎖または分枝アルキレン)C(O)O-N(R)<sub>2</sub>であり、ここで、各Rは下記で規定されるように置換されてもよく、独立して水素、C<sub>1-8</sub>脂肪族、-CH<sub>2</sub>Ph、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択され

10

20

30

40

50

る 0 - 4 のヘテロ原子を有する 5 - 6 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環、あるいは、上記定義にかかわらず、R の 2 つの独立した事象が、それらの介在原子（複数可）と一緒にになり、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する 3 - 1 2 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール単または多環式環を形成し、これらは下記で規定されるように置換されてもよい。

### 【0030】

R 上 (R の 2 つの独立した事象をそれらの介在原子と一緒にすることにより形成される環上) の好適な一価置換基は独立してハロゲン、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>R、- (ハロ R)、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>OH、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>OR、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>CH (OR)<sub>2</sub>；- O (ハロ R)、- CN、- N<sub>3</sub>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>C(O)R、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>C(O)OH、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>C(O)OR、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 4</sub>C(O)N(R)<sub>2</sub>；- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>SR、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>SH、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>NH<sub>2</sub>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>NHR、- (CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 2</sub>NR<sub>2</sub>、- NO<sub>2</sub>、- SiR<sub>3</sub>、- OSiR<sub>3</sub>、- C(O)SR、- (C<sub>1 - 4</sub>直鎖または分枝アルキレン)C(O)OR、または - SSR であり、ここで、各 R は非置換であり、または「ハロ」が前に付いている場合、1つ以上のハロゲンでのみ置換され、C<sub>1 - 4</sub> 脂肪族、- CH<sub>2</sub>Ph、- O(CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 1</sub>Ph、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する 5 - 6 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環から独立して選択される。R の飽和炭素原子上の好適な二価置換基としては = O および = S が挙げられる。

10

20

### 【0031】

「任意で置換された」基の飽和炭素原子上の好適な二価置換基としては下記が挙げられ : = O、= S、= NNR<sup>\*</sup><sub>2</sub>、= NNHC(O)R<sup>\*</sup>、= NNHC(O)OR<sup>\*</sup>、= NNHS(O)<sub>2</sub>R<sup>\*</sup>、= NR<sup>\*</sup>、= NOR<sup>\*</sup>、- O(C(R<sup>\*</sup><sub>2</sub>))<sub>2 - 3</sub>O-、または - S(C(R<sup>\*</sup><sub>2</sub>))<sub>2 - 3</sub>S-、ここで、R<sup>\*</sup> の各々の独立した事象は水素、C<sub>1 - 6</sub> 脂肪族（下記で規定されるように置換されてもよい）、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する非置換 5 - 6 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環から選択される。「任意で置換された」基の近接する置換可能な炭素に結合される好適な二価置換基としては下記が挙げられ : - O(CR<sup>\*</sup><sub>2</sub>)<sub>2 - 3</sub>O-、ここで R<sup>\*</sup> の各々独立した事象は水素、C<sub>1 - 6</sub> 脂肪族（下記で規定されるように置換されてもよい）、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する非置換 5 - 6 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環から選択される。

30

### 【0032】

R<sup>\*</sup> の脂肪族基上の好適な置換基としては、ハロゲン、- R、- (ハロ R)、- OH、- OR、- O (ハロ R)、- CN、- C(O)OH、- C(O)OR、- NH<sub>2</sub>、- NHR、- NR<sub>2</sub>、または - NO<sub>2</sub> が挙げられ、ここで、各 R は非置換であり、または「ハロ」が前に付いている場合、1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立して C<sub>1 - 4</sub> 脂肪族、- CH<sub>2</sub>Ph、- O(CH<sub>2</sub>)<sub>0 - 1</sub>Ph、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する 5 - 6 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。

40

### 【0033】

「任意で置換された」基の置換可能な窒素上の好適な置換基としては - R<sup>†</sup>、- NR<sup>†</sup><sub>2</sub>、- C(O)R<sup>†</sup>、- C(O)OR<sup>†</sup>、- C(O)C(O)R<sup>†</sup>、- C(O)CH<sub>2</sub>C(O)R<sup>†</sup>、- S(O)<sub>2</sub>R<sup>†</sup>、- S(O)<sub>2</sub>NR<sup>†</sup><sub>2</sub>、- C(S)NR<sup>†</sup><sub>2</sub>、- C(NH)NR<sup>†</sup><sub>2</sub>、または - N(R<sup>†</sup>)S(O)<sub>2</sub>R<sup>†</sup> が挙げられ；ここで、各 R<sup>†</sup> は独立して水素、C<sub>1 - 6</sub> 脂肪族（下記で規定されるように置換されてもよい）、非置換 - OP<sub>h</sub>、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する非置換 5 - 6 員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環であり、あるいは、上記定義にかかわらず、R<sup>†</sup> の 2 つの独立した事象は、それらの介在原子（複数可）と一緒にになり、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 0 - 4 のヘテロ原子を有する、非置換 3 - 1

50

2員飽和、部分不飽和、もしくはアリール単環または二環を形成する。置換可能な窒素は3つのR<sup>†</sup>置換基で置換されてもよく、荷電アンモニウム部分-N<sup>+</sup>(R<sup>†</sup>)<sub>3</sub>を提供し、ここで、アンモニウム部分は、さらに好適な対イオンと複合体形成される。

#### 【0034】

R<sup>†</sup>の脂肪族基上の好適な置換基は、独立してハロゲン、-R<sub>1</sub>、-(ハロR<sub>2</sub>)、-OH、-OR<sub>1</sub>、-O(ハロR<sub>2</sub>)、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR<sub>1</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sub>1</sub>、-NR<sub>2</sub>、または-NO<sub>2</sub>であり、ここで、各R<sub>i</sub>は非置換であり、または「ハロ」が前に付いている場合、1つ以上のハロゲンでのみ置換され、独立してC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>脂肪族、-CH<sub>2</sub>Ph、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph、または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される0-4のヘテロ原子を有する5-6員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。10

#### 【0035】

置換基が本明細書で記載される場合、「ラジカル」または「任意で置換されたラジカル」という用語が時として使用される。このような状況では、「ラジカル」は置換基が結合される構造への接続のために有効な位置を有する部分または官能基を意味する。一般に、接続点は、置換基が、置換基ではなく、独立した中性分子である場合、水素原子を有するであろう。「ラジカル」または「任意で置換されたラジカル」という用語はこのような状況では、よって、「基」または「任意で置換された基」と交換可能である。

#### 【0036】

本明細書では、物質および/または実体は、他の成分を実質的に含まない場合、「純粋」である。そのような成分の相対評価は、モル比、乾燥重量、体積、様々な分析技術（例えば、測光、分光法、分光光度法、分光測定）などにより決定することができる。いくつかの実施形態では、約75%超の特定の物質および/または実体を含む調製物は、純粋調製物であると考えられる。いくつかの実施形態では、物質および/または実体は少なくとも80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、または99%純粋である。20

#### 【0037】

本明細書では、「単離された」という用語は、最初に生成された時に、関連していた成分の少なくともいくらかから分離された、物質または実体を示す（自然にか、実験的設定においてかに関係なく）。単離された物質および/または実体は、それらが最初に関連していた少なくとも約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%、約99%以上の他の成分から分離され得る。いくつかの実施形態では、単離された薬剤は約80%超、約85%、約90%、約91%、約92%、約93%、約94%、約95%、約96%、約97%、約98%、約99%、または約99%超純粋である。30

#### 【0038】

本明細書では、「触媒」という用語は、その存在は、化学反応の速度および/または程度を増加させるが、消費されず、またはそれ自体永久的な化学変化を受けない物質を示す。40

#### 【0039】

##### 発明を実施するための形態

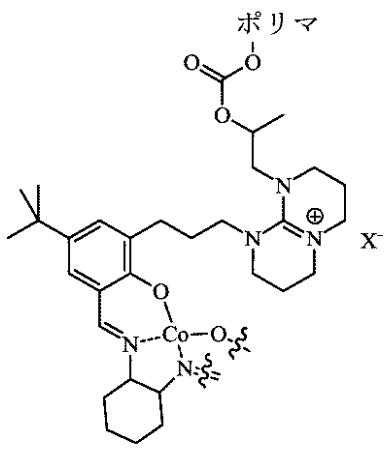
本発明は、改善された反応および/または生成物純度特性を有する金属錯体が依然として必要とされているという認識を含む。本発明は、とりわけ、ポリマー生成物と永久的な共有結合を形成しない新しい金属錯体を提供する。よって、本発明は、ある一定の知られている金属錯体に比べ、重合生成物からより容易に分離される金属錯体を提供する。

#### 【0040】

サレン型リガンドおよびテザード二環性グアニジン基を有するあるある遷移金属錯体は、エポキシドおよび二酸化炭素の共重合のための優れた触媒であることが示されている(WO2010/022388号)。そのような錯体、またはその部分は、重合中にポリマー鎖と共有結合を形成する傾向を有し、ポリマー生成物の精製を複雑にすることが出願人50

達によって観察されている。いずれの特定の理論にも縛られることは望まないが、出願人は二環性グアニジン部分、例えば限定はされないが1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]デク-5-エン(TBD)が金属錯体につながれる場合、二環性グアニジン基の残りの二級アミン基は、ポリマー鎖と共有結合を形成し得るという可能性を提示する。得られた共有結合錯体の1つの可能性は下記である：

## 【化2】

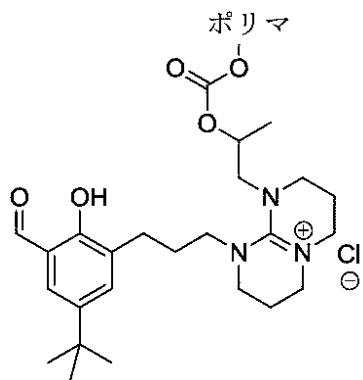


10

## 【0041】

出願人はまた、ある重合プロセス(例えば、二級アミン基を有する金属錯体により触媒されるもの)を停止させ、スルホン酸イオン交換樹脂で処理すると、触媒断片はポリマー鎖に結合し得ることを観察した。そのような結合断片は、望ましくない特性をポリマー組成物に付与する可能性があり、例えば限定はされないが色の黄変である。いくつかの実施形態では、そのような結合断片は、金属錯体リガンドの部分である。そのような結合リガンド断片の1つの可能な描写は下記である：

## 【化3】



20

## 【0042】

出願人は本明細書で、二級アミン基の置換は金属錯体(またはその断片リガンド)のポリマーへの望ましくない共有結合を防止することを記載する。本発明はそのため、いくつかの実施形態では、前に知られていない問題の原因の同定を提供する。

30

## 【0043】

本明細書で記載される教示の前に、当業者はテザードTBD部分を含む金属触媒は、ポリカーボネートの合成に対しある利点を提供したことを理解する。こうした状況を背景に、本開示は、ポリマーへの共有結合が防止されるように、TBD部分、または他のカチオン性二環性グアニジニウム基を修飾する有用性および有効性の驚くべき証拠を提示する。

## 【0044】

本発明は、とりわけ、エポキシドおよび二酸化炭素を、提供される金属錯体を用いて重合し、ポリカーボネートポリマー組成物を形成するための方法を提供し、ここで、ポリカーボネートポリマー組成物は、共有結合された金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、クロマトグラフィーを使用して、単離され

40

50

たポリカーボネートポリマー組成物が得られる。いくつかの実施形態では、単離されたポリカーボネートポリマー組成物は、金属錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない。

**【0045】**

本発明は、本明細書で提供されるメタロサレネート錯体のポリマー結合バージョンは有用となり得るという認識を含む。いくつかの実施形態では、本発明は式Iのメタロサレネート錯体を提供し、ここで、メタロサレネート錯体は、グアニジン部分上の窒素原子を介してポリマー鎖に共有結合される。いくつかの実施形態では、そのようなメタロサレネート錯体は、固相触媒である。

**【0046】**

本発明は、とりわけ、提供される金属錯体を用いたエポキシドおよび二酸化炭素の重合後、本発明の実質的に単離された、無傷の金属錯体を得るための方法を提供する。

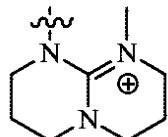
**【0047】**

いくつかの実施形態では、本発明はカチオン性二環性グアニジニウム基を含むメタロサレネート錯体を提供し、ここで、カチオン性二環性グアニジニウム基は、遊離アミンを有さない。「遊離アミンを有さない」という用語は、本明細書では、任意の互変異性または共鳴形態の、水素を有する窒素原子を有さないグアニジニウム基を示す。いくつかの実施形態では、窒素原子を有さないグアニジニウム基は、それぞれが3つの非水素置換基を有する2つの窒素原子および4の非水素置換基への結合を有する第3の窒素原子を有する。いくつかの実施形態では、そのような非水素置換基は脂肪族置換基である。いくつかの実施形態では、遊離アミンを有さないグアニジニウム基は、遊離アミンを有する中性グアニジニウム基と比較して、カチオン性である。

**【0048】**

グアニジニウムカチオンが本明細書で特定の様式で描かれる場合、全ての共鳴または互変異性形態が本開示により企図されかつ含まれることが認識されるであろう。例えば、基:

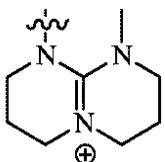
**【化4】**



10

はまた、

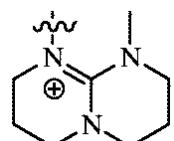
**【化5】**



30

、

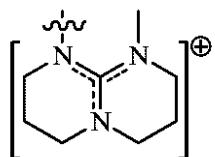
**【化6】**



40

、または

## 【化7】



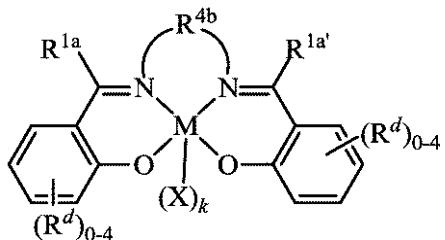
としても表され得る。

## 【0049】

いくつかの実施形態では、本発明は、式Iのメタロサレネート錯体を提供し：

## 【化8】

10



I

式中、

20

R<sup>1a</sup>およびR<sup>1a'</sup>は、独立して水素、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-12</sub>脂肪族；C<sub>1-12</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；

各R<sup>d</sup>は独立して-L-CG基、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される、任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-20</sub>脂肪族；C<sub>1-20</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；ここで、2つ以上のR<sup>d</sup>基は介在原子と一緒にになり任意で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の任意で置換された環を形成してもよく、ここでR<sup>d</sup>の少なくとも1つの事象は-L-CG基であり；

各Lは独立して共有結合、または任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-12</sub>炭化水素鎖であり、ここでLの1つ以上のメチレンユニットは、任意で、-Cy-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-OC(O)O-、-C(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられ；

各CGは独立して遊離アミンを有さないカチオン性二環性グアニジニウム基であり；

各Cyは独立して、下記から選択される任意で置換された二価環であり：フェニレン、3~7員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~2のヘテロ原子を有する3~7員飽和もしくは部分不飽和單環式ヘテロシクリレン、または窒素、酸素から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する5~

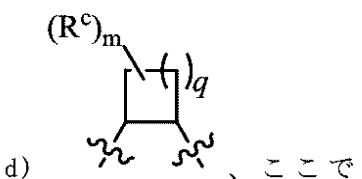
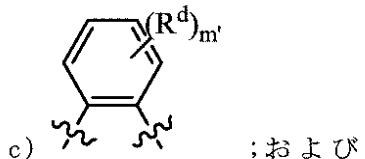
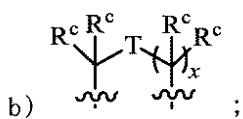
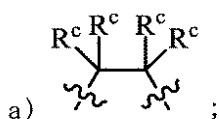
40

50

6員ヘテロアリーレン；

$R^4$ <sup>b</sup> は下記からなる群より選択され：

【化9】



10

20

30

40

50

各事象における  $R^c$  は独立して水素、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>；-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NC<sub>O</sub>、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>；または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1-20</sub>脂肪族；C<sub>1-20</sub>ヘテロ脂肪族；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；ここで2つ以上の  $R^c$  基はこれらが接続された炭素原子および任意の介在原子と一緒にになり1つ以上の任意で置換された環を形成してもよく；

各事象における R は、独立して水素、下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：アシル；C<sub>1-20</sub>脂肪族；C<sub>1-20</sub>ヘテロ脂肪族；カルバモイル；アリールアルキル；フェニル；3~8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環、7~14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~4のヘテロ原子を有する5~6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~3のヘテロ原子を有する3~8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する6~12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1~5のヘテロ原子を有する8~10員二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；および窒素保護基、ここで同じ窒素原子上の2つの R 基は任意で一緒になり、任意で置換された3~7員環を形成することができ；

T は下記からなる群より選択される二価リンカーであり：-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)NR-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-SiR<sub>2</sub>-、-C(=S)-、-C(=NR)-、また

は - N = N - ; ポリエーテル ; C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換炭素環 ; および C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> 置換または非置換ヘテロ環 ;

M は金属原子であり ;

各 X は独立して好適な対イオンであり ;

k は 0 ~ 2 (両端を含む) であり ;

m は 0 ~ 6 (両端を含む) であり ;

m' は 0 ~ 4 (両端を含む) であり ;

q は 0 ~ 4 (両端を含む) であり ; ならびに

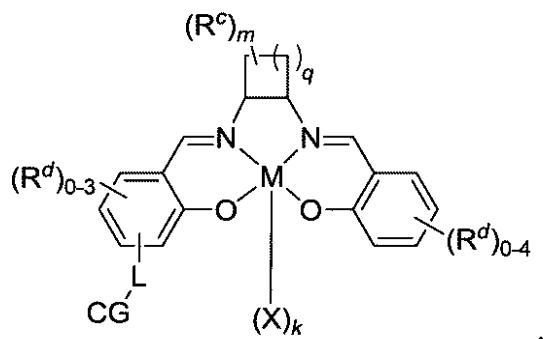
x は 0 ~ 2 (両端を含む) である。

【0050】

10

あるある実施形態では、本発明は式 II のメタロサレネート錯体を提供し：

【化10】



20

II

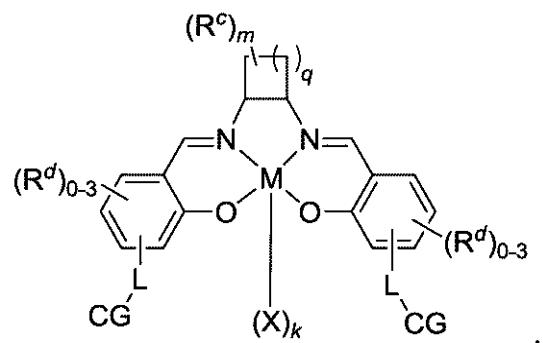
式中、k、m、q、L、CG、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、M、およびXの各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0051】

あるある実施形態では、本発明は式 II-a のメタロサレネート錯体を提供し：

【化11】

30



II-a

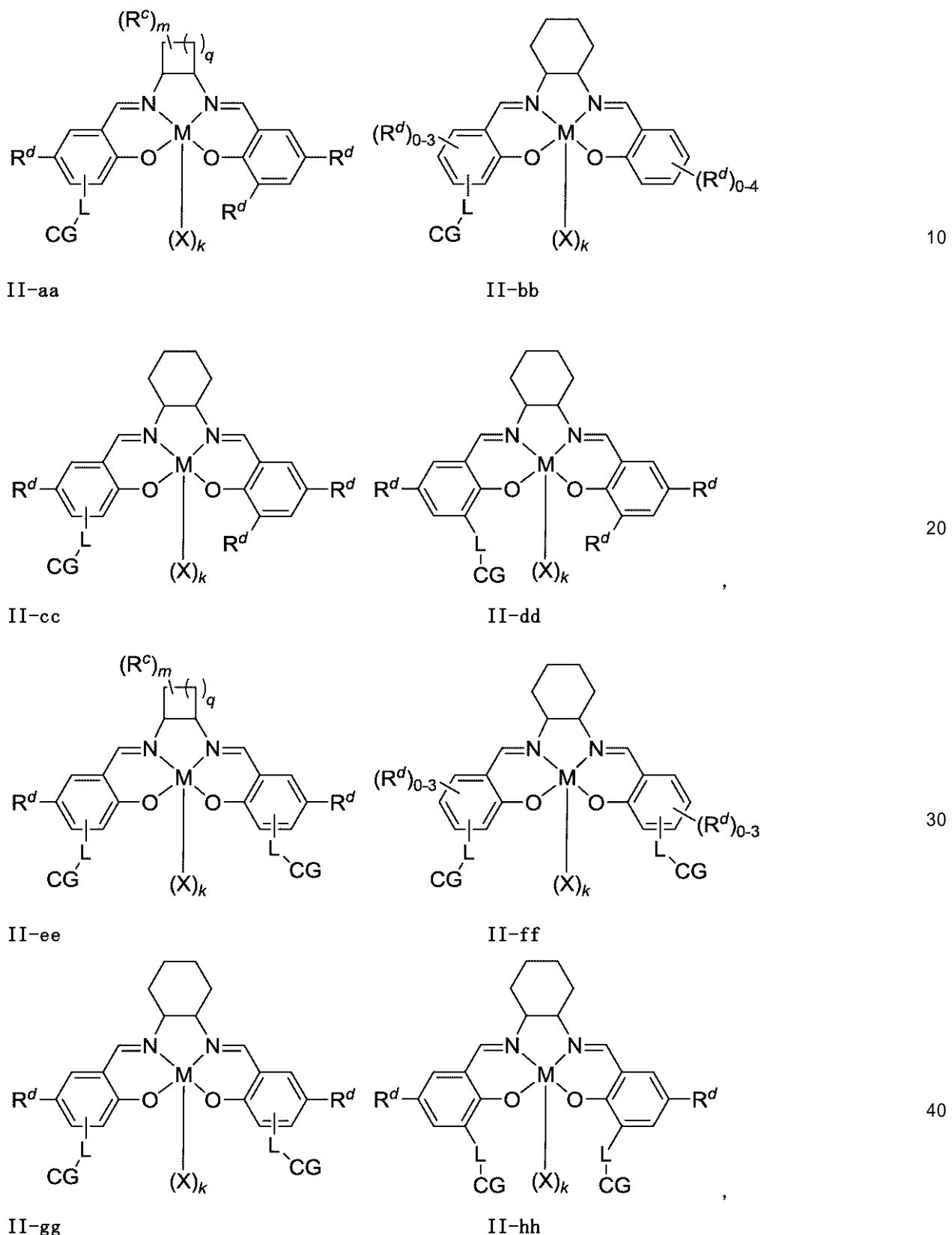
40

式中、k、m、q、L、CG、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、M、およびXの各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0052】

あるある実施形態では、本発明は式 II-a a、II-b b、II-c c、II-d d、II-e e、II-f f、II-g g、またはII-h h のメタロサレネート錯体を提供し：

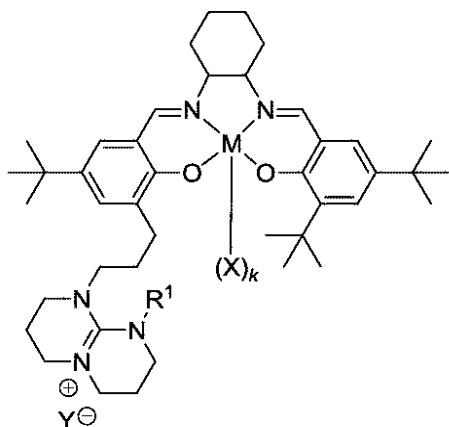
【化12】



式中、 $k$ 、 $m$ 、 $q$ 、 $L$ 、 $CG$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $M$ 、および $X$ の各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0053】

あるある実施形態では、本発明は式 III のメタロサレネート錯体を提供し：  
【化 13】



10

III

式中、k、M、およびXの各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独および組み合わせての両方で、記載され；

R<sup>1</sup>は-S(O)R、-S(O)<sub>2</sub>R、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)R、-C(O)NR<sub>2</sub>、-C(OS)R、またはRであり；

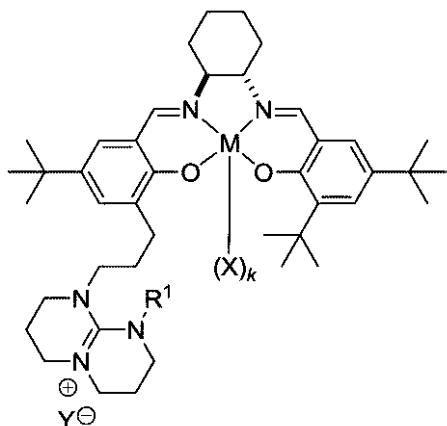
各Rは独立して、下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり：C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>脂肪族；C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族；3～8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環；7～14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～4のヘテロ原子を有する5～6員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～3のヘテロ原子を有する3～8員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～5のヘテロ原子を有する6～12員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～5のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；および窒素保護基、ここで、同じ窒素原子上の2つのR基は、任意で一緒になり任意で置換された3～7員環を形成することができ；ならびに

Yは、存在する場合、好適な対イオンであり；

kが2である場合、Yは存在せず、およびXは2つの单座部分または单一の二座部分を含み、あるいはXおよびYは一緒になり好適なジアニオンを構成する。

【0054】

いくつかの実施形態では、本発明は式 III-a のメタロサレネート錯体を提供し：  
【化 14】



40

III-a

式中、k、M、X、Y、およびR<sup>1</sup>の各々は上記で規定される通りであり、本明細書でク

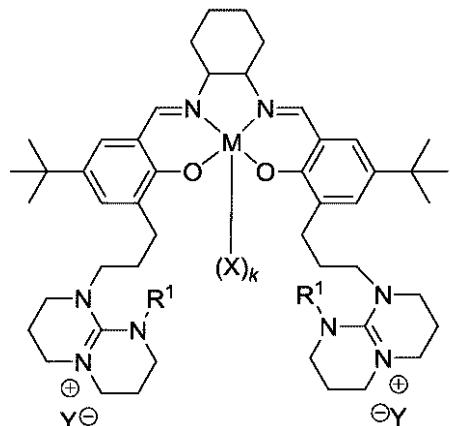
50

ラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0055】

あるある実施形態では、本発明は式IVのメタロサレネート錯体を提供し：

【化15】



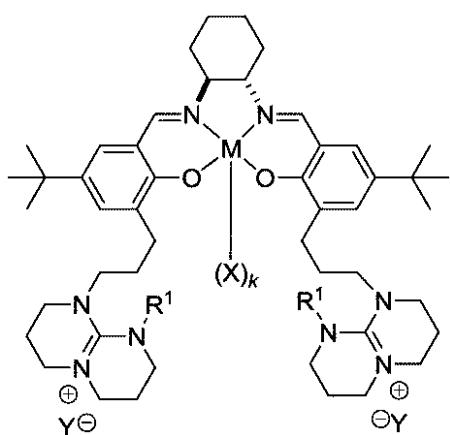
IV

式中、k、M、X、Y、およびR<sup>1</sup>の各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0056】

あるある実施形態では、本発明は式IV-aのメタロサレネート錯体を提供し：

【化16】



IV-a

式中、k、M、X、Y、およびR<sup>1</sup>の各々は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて、単独でおよび組み合わせての両方で、記載される。

【0057】

いくつかの実施形態では、金属原子、M、は周期表3 - 13（両端を含む）族から選択される。あるある実施形態では、Mは周期表5 - 12（両端を含む）族から選択される遷移金属である。いくつかの実施形態では、Mは周期表4 - 11（両端を含む）族から選択される遷移金属である。あるある実施形態では、Mは周期表5 - 10（両端を含む）族から選択される遷移金属である。あるある実施形態では、Mは周期表7 - 9族（両端を含む）から選択される遷移金属である。いくつかの実施形態では、MはCr、Mn、V、Fe、Co、Mo、W、Ru、Al、およびNiからなる群より選択される。いくつかの実施形態では、Mは、下記からなる群より選択される金属原子である：コバルト；クロム；アルミニウム；チタン；ルテニウム、およびマンガン。いくつかの実施形態では、Mはコバルトである。いくつかの実施形態では、Mはクロムである。いくつかの実施形態では、Mはアルミニウムである。メタロサレネート錯体がコバルト錯体である、あるある実施形態では、コバルト金属は、+3の酸化状態を有する（すなわち、Co(III)）。他の実

10

20

30

40

50

施形態では、コバルト金属は、+2の酸化状態を有する（すなわち、Co(II)）。

**【0058】**

いくつかの実施形態ではR<sup>1-a</sup>およびR<sup>1-a'</sup>は水素である。

**【0059】**

いくつかの実施形態では、R<sup>d</sup>の1つの事象は-L-CG基であり、任意の他のR<sup>d</sup>基は任意で置換されたC<sub>1-20</sub>脂肪族基または任意で置換されたフェニル基である。

**【0060】**

いくつかの実施形態では、R<sup>d</sup>の2つの事象は-L-CG基であり、任意の他のR<sup>d</sup>基は任意で置換されたC<sub>1-20</sub>脂肪族基または任意で置換されたフェニル基である。あるある実施形態では、2つの-L-CG基は同じサリチルアルデヒドアリール環に付加される。あるある実施形態では、2つの-L-CG基は異なるサリチルアルデヒドアリール環に付加される。あるある実施形態では、2つの-L-CG基は異なるサリチルアルデヒドアリール環に付加され、そのため、得られた錯体はC<sub>2</sub>-対称である。いくつかの実施形態では、金属錯体が複数の-L-CG基を有する場合、各-L-CG基は同じである。いくつかの実施形態では、金属錯体が複数の-L-CG基を有する場合、少なくとも1つの-L-CG基は、他の-L-CG基とは異なる。

**【0061】**

あるある実施形態では、-L-は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-12</sub>炭化水素鎖であり、ここで、Lの1、2、または3つのメチレンユニットは、任意で-Cy-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-O C(O)-、-OC(O)O-、-C(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられる。あるある実施形態では、-L-は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-6</sub>炭化水素鎖であり、ここで、Lの1、2、または3つのメチレンユニットは任意で-Cy-、-CR<sub>2</sub>-、-NR-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R)-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-O C(O)O-、-C(O)O-、-N(R)C(O)O-、-SiR<sub>2</sub>-、-S-、-SO-、または-SO<sub>2</sub>-により独立して置き換えられる。いくつかの実施形態では、-L-は任意で置換された、飽和もしくは不飽和、直鎖もしくは分枝、二価C<sub>1-6</sub>炭化水素鎖であり、ここで、Lの1または2つのメチレンユニットは任意で-NR-、-O-、または-C(O)-により独立して置き換えられる。

**【0062】**

いくつかの実施形態では、-L-は直鎖もしくは分枝、飽和もしくは不飽和、二価C<sub>1-12</sub>炭化水素鎖である。いくつかの実施形態では、-L-は直鎖もしくは分枝、飽和もしくは不飽和、二価C<sub>1-6</sub>炭化水素鎖である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-である。いくつかの実施形態では、-L-は-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-である。

**【0063】**

いくつかの実施形態では、-L-は下記からなる群より選択され：

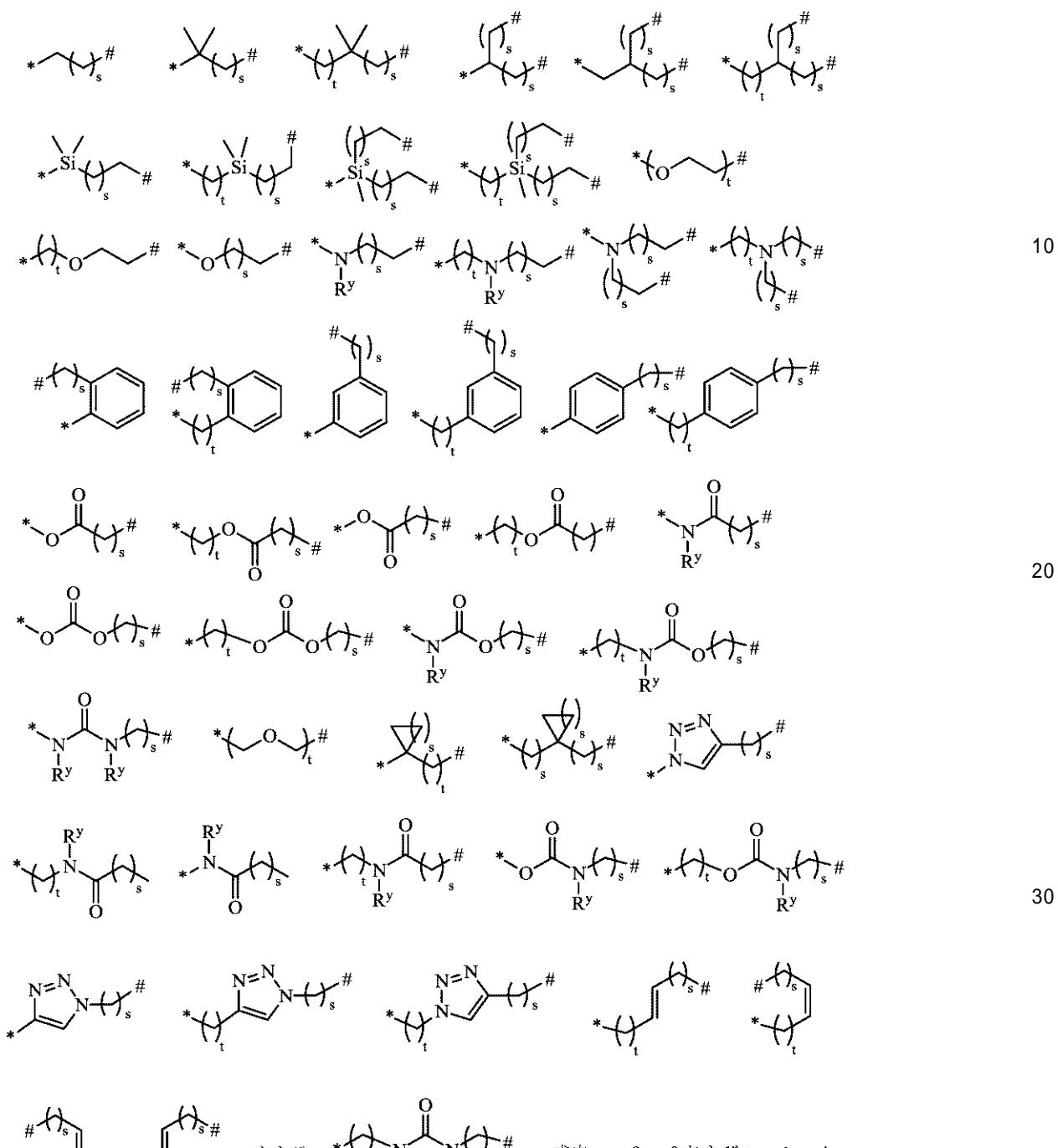
10

20

30

40

## 【化17】

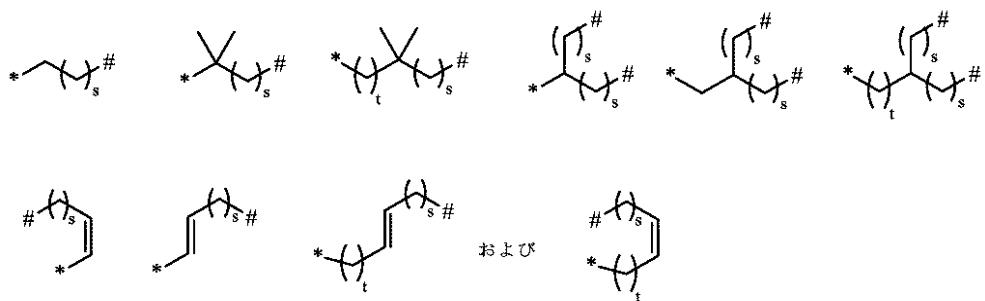


ここで、\*はサレンリガンドへの接続部位を表し、各#は接続グアニジニウム基の部位を表し、ならびにR<sup>y</sup>は-H、または下記からなる群より選択される任意で置換されたラジカルであり：C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>脂肪族、3～7員複素環、フェニル、および8～10員アリール。あるある実施形態では、R<sup>y</sup>は-H以外である。

## 【0064】

いくつかの実施形態では、-L-は下記からなる群より選択され：

## 【化 1 8】



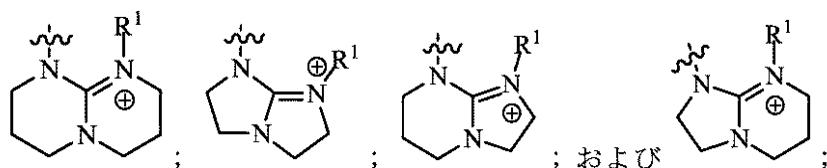
10

式中、*s*、*t*、\*、および#はそれぞれ、上記で規定される通りである。

## 【0 0 6 5】

あるある実施形態では、-CGは下記からなる群より選択され：

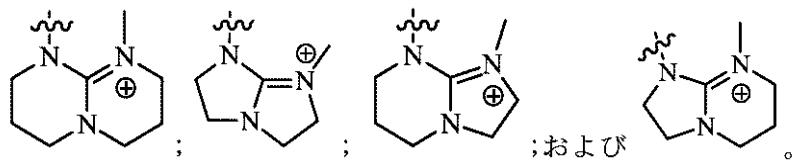
## 【化 1 9】



20

式中、R<sup>1</sup>は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて記載される。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>はメチルであり、-CGは下記からなる群より選択される：

## 【化 2 0】

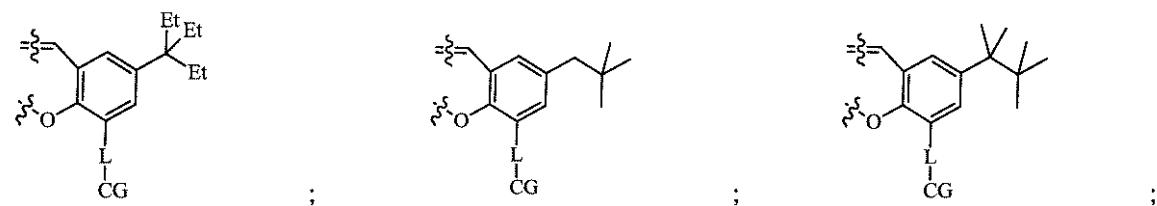
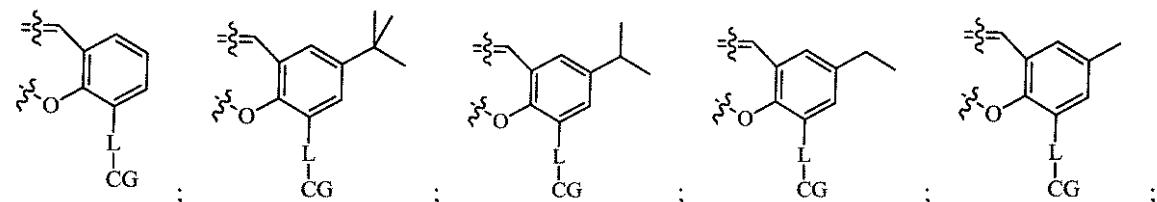


30

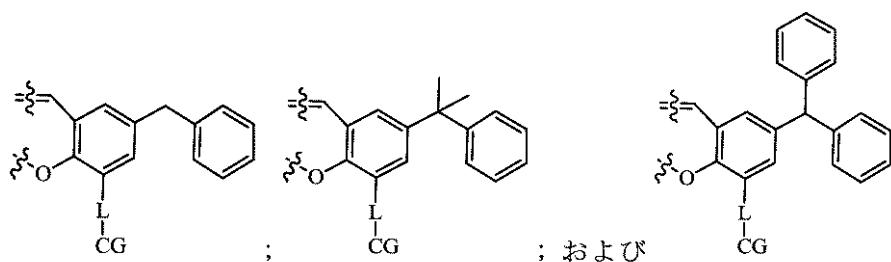
## 【0 0 6 6】

あるある実施形態では、提供されるメタロサレネート錯体のリガンド部分は、下記からなる群より選択される部分構造を含み：

## 【化 2 1】



10



20

式中、- L - C G は上記で規定される通りであり、本明細書でクラスおよびサブクラスにおいて記載される。

## 【0067】

いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は R であり、ここで、R は下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり：C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 脂肪族；C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族；3 ~ 8員飽和もしくは部分不飽和單環式炭素環；7 ~ 14員飽和、部分不飽和もしくは芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員單環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 のヘテロ原子を有する 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 6 ~ 12 員多環式飽和もしくは部分不飽和ヘテロ環；または窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；および窒素保護基、ここで、同じ窒素原子上の 2 つの R 基は任意で一緒になり、任意で置換された 3 ~ 7 員環を形成することができる。

30

## 【0068】

いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は下記からなる群より選択される任意で置換された部分である：C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 脂肪族、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロ脂肪族、3 ~ 7 員複素環、3 ~ 7 員炭素環、6 ~ 10 員アリール、および 5 ~ 12 員ヘテロアリール。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 脂肪族である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> 脂肪族である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> 脂肪族である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> 脂肪族である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> は任意で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、およびネオヘキシルからなる群より選択される。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup> はメチルである。

40

## 【0069】

50

あるある実施形態では、R<sup>1</sup>は1つ以上のフルオロ基で置換されたC<sub>1~20</sub>脂肪族である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>はペルフルオロC<sub>1~20</sub>脂肪族基である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>はペルフルオロC<sub>1~20</sub>アルキル基である。いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>は-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>であり、ここでnは1~40である。

## 【0070】

いくつかの実施形態では、R<sup>1</sup>は-S(O)R、-S(O)<sub>2</sub>R、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)R、-C(O)NR<sub>2</sub>、または-C(OS)Rである。

## 【0071】

いくつかの実施形態では、kは0である。いくつかの実施形態では、kは1である。いくつかの実施形態では、kは2である。

10

## 【0072】

いくつかの実施形態では、XおよびYは独立して好適な対イオンである。そのような金属錯体のための好適な対イオンは当技術分野で知られており、電荷を均衡させるのに好適なアニオンまたはカチオンを示す。いくつかの実施形態では、好適な対イオンはアニオンである。いくつかの実施形態では、好適なアニオンは下記からなる群より選択される：ハロゲン化物、無機錯イオン（例えば、ペルクロラート）、ホウ酸、スルホン酸、硫酸、リン酸、フェノラート、炭酸、およびカルボン酸。いくつかの実施形態では、XおよびYは独立してハロゲン化物、水酸化物、カルボン酸、硫酸、リン酸、-OR<sup>x</sup>、-O(C=O)R<sup>x</sup>、-O(C=O)OR<sup>x</sup>、-O(C=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、-NC、-CN、-NO<sub>3</sub>、-N<sub>3</sub>、-O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup>および-OPO(R<sup>x</sup>)<sub>3</sub>であり、ここで、各R<sup>x</sup>は、独立して、水素、任意で置換された脂肪族、任意で置換されたヘテロ脂肪族、任意で置換されたアリールおよび任意で置換されたヘテロアリールから選択される。

20

## 【0073】

場合によっては、メタロサレネート錯体は最初、XおよびY対イオンの両方を含むが、Y対イオンは後に二座X対イオンまたは第2の单座Xリガンドにより置換され、よって、メタロサレネート錯体上で適正な荷電平衡が維持されることが認識されるであろう。

## 【0074】

いくつかの実施形態では、kは2であり、Xは2つの单座部分を含む。いくつかの実施形態では、kは2であり、Xは单一の二座部分を含む。いくつかの実施形態では、kは2であり、Yは存在せず、Xは单一の二座部分を含む。いくつかの実施形態では、Yは存在しない。いくつかの実施形態では、Xは炭酸である。

30

## 【0075】

いくつかの実施形態では、XおよびYは一緒にになり、ジアニオンを構成する。いくつかの実施形態では、XおよびYは一緒に二酸を形成する。いくつかの実施形態では、XおよびYは一緒にジカルボン酸を形成する。

## 【0076】

いくつかの実施形態では、Yは、ハロゲン化物、水酸化物、カルボン酸、硫酸、リン酸、硝酸、アルキルスルホン酸、およびアリールスルホン酸からなる群より選択される。

## 【0077】

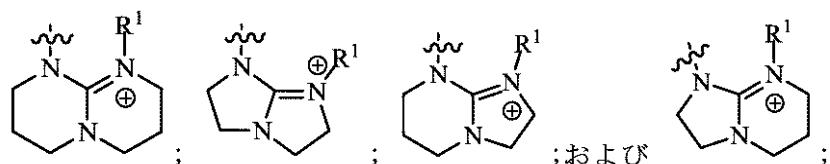
いくつかの実施形態では、XおよびYは独立してリン酸水素、硫酸、ハロゲン化物または炭酸である。いくつかの実施形態では、Xは炭酸である。いくつかの実施形態では、Yはクロロ、ブロモ、またはヨードである。いくつかの実施形態では、Yはクロロである。

40

## 【0078】

いくつかの実施形態では、Mはコバルトであり、-L-は二価C<sub>1~6</sub>炭化水素鎖であり、-CGは下記からなる群より選択され：

## 【化22】



R<sup>1</sup>はメチルであり、Xは炭酸であり、kは2である。

## 【0079】

式III-aの化合物のいくつかの実施形態では：

Mは金属原子であり；

10

R<sup>1</sup>は-S(=O)R、-S(=O)<sub>2</sub>R、-CO<sub>2</sub>R、-C(=O)R、-C(=O)NR<sub>2</sub>、-C(=O)SR、ポリマー、または下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり：C<sub>1~20</sub>脂肪族、C<sub>1~20</sub>ヘテロ脂肪族、3~7員複素環、3~7員炭素環、6~10員アリール、および5~12員ヘテロアリール；

各Rは独立して下記からなる群より選択される任意で置換された部分であり：C<sub>1~20</sub>脂肪族、C<sub>1~20</sub>ヘテロ脂肪族、3~7員複素環、3~7員炭素環、6~10員アリール、および5~12員ヘテロアリール

kは0~2であり；ならびに

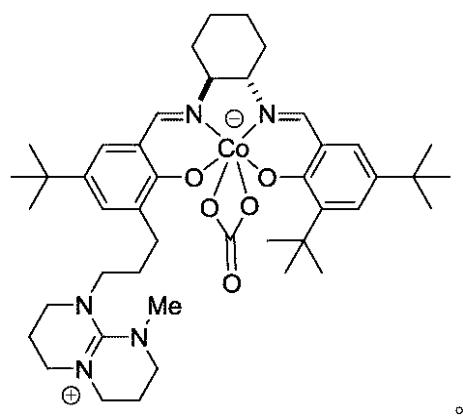
XおよびYは独立して好適な対イオンであり、ここで、kが2である場合、Xは2つの単座部分または単一の二座部分を含み；あるいはXおよびYは一緒になり、好適なジアニオンを構成する。

20

## 【0080】

あるある実施形態では、提供されるメタロサレネート錯体は下記構造を有する：

## 【化23】



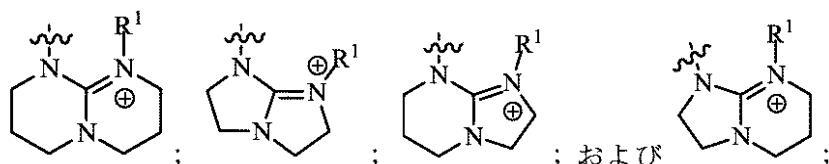
30

## 【0081】

上記のように、グアニジニウム基の遊離二級アミン基はポリマー鎖と共有結合を形成することが可能である。よって、そのような二級アミン基が遊離アミンとして残される場合、そのようなポリマー結合メタロサレネート錯体が形成し得る。そのため、本発明はポリマー結合されたそのようなメタロサレネート錯体を提供する。あるある実施形態では、本発明は、カチオン性二環性グアニジニウム基を含むメタロサレネート錯体を提供し、この場合、カチオン性二環性グアニジニウム基は遊離アミンを有さず、グアニジニウム基はポリマーに共有結合される。いくつかの実施形態では、-CG基のR<sup>1</sup>基はポリマーであり、またはこれを含む。いくつかの実施形態では、好適なリンカーを使用してR<sup>1</sup>をポリマー骨格に連結させてもよい。好適なポリマーとしては、ポリエーテル、ポリオレフィン、およびポリスチレンが挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマーは好適な溶媒中で可溶性である（溶液相）。いくつかの実施形態では、ポリマーは固相である。あるある実施形態では、カチオン性二環性グアニジニウム基は下記からなる群より選択され：

40

## 【化24】



式中、R<sup>1</sup>はポリマーである。あるある実施形態では、R<sup>1</sup>はポリカーボネートである。

## 【0082】

提供される金属錯体は、エポキシドおよび二酸化炭素の重合を可能にし、一方、金属錯体のポリマーへの共有結合を回避または低下させる。いくつかの実施形態では、本発明は、エポキシドおよび二酸化炭素を提供されるメタロサレネート錯体と接触させ、ポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程を含む方法を提供し、ここで、ポリカーボネートポリマー組成物は共有結合されたメタロサレネート錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない。

## 【0083】

あるある実施形態では、本発明は下記工程を含む方法を提供する：

i . エポキシドおよび二酸化炭素をメタロサレネート錯体と接触させポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程；および

i i . クロマトグラフィーを実施し、単離されたポリカーボネートポリマー組成物を得る工程。

いくつかの実施形態では、単離されたポリカーボネートポリマー組成物は純粋である。いくつかの実施形態では、単離されたポリカーボネートポリマー組成物は80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、または99%純粋である。いくつかの実施形態では、単離されたポリカーボネートポリマー組成物は、メタロサレネート錯体またはそのグアニジン含有部分を実質的に含まない。

## 【0084】

いくつかの実施形態では、本発明は下記工程を含む方法を提供する：

i . エポキシドおよび二酸化炭素をメタロサレネート錯体と接触させポリカーボネートポリマー組成物を形成させる工程；および

i i . クロマトグラフィーを実施し、実質的に単離された、無傷のメタロサレネート錯体を得る工程。

## 【実施例】

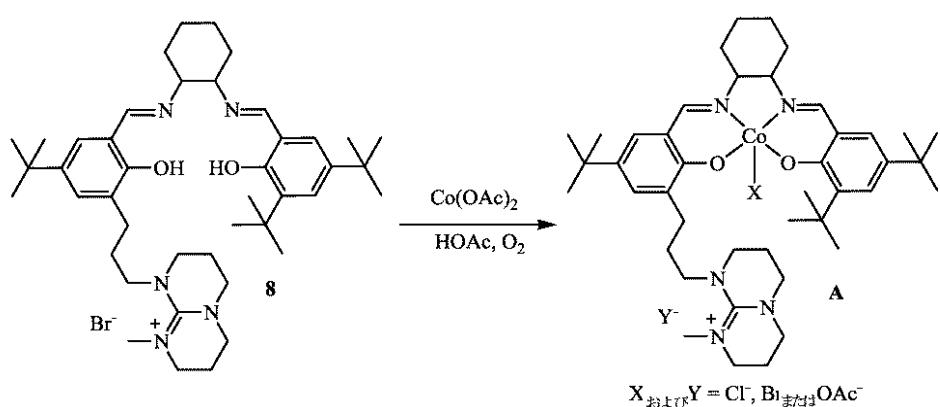
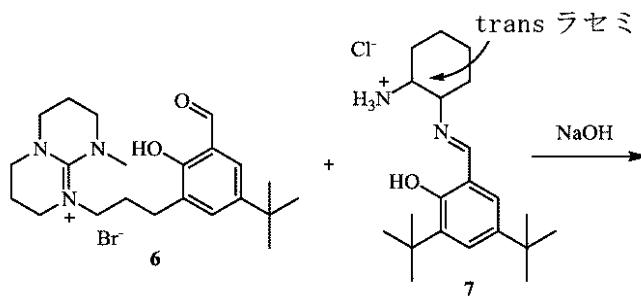
## 【0085】

例示

## 実施例1

この実施例は触媒A（式IIIの化合物、式中、R<sup>1</sup>=メチル）の合成を記載する。

## 【化25】

 $X \text{ および } Y = Cl^- \text{, Br}^- \text{ または } OAc^-$ 

## 【0086】

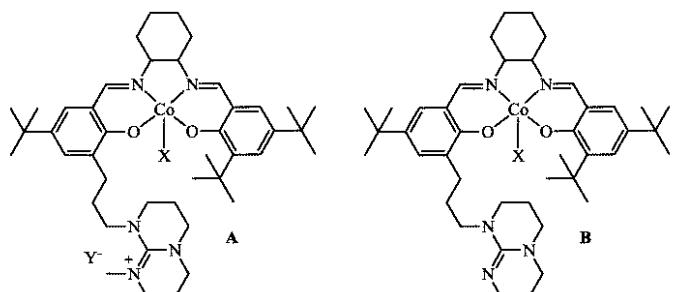
10 wt %のアルデヒド6のエタノール溶液(6はWO 2012/040454の実施例9に従い生成される)を、等モル量の公知のアンモニウム塩7(Chemical Communications (2010), 46(17), 2935-2937において記載される)と、NaOHの存在下で接触させ、リガンド8を提供する。リガンドを、酢酸コバルト(I I)で処理し、コバルト(I I)錯体を得、2当量の酢酸を遊離させる。この錯体を空気の存在下で酸化させ、所望の触媒を提供する。その炭酸塩へ変換させた後のこの触媒の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。いずれの特定の理論にも縛られることは望まないが、触媒Aの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて示される2つのメチル基は、化合物の異性体を表すと考えられる(図1、矢印を参照されたい)。そのような異性体はまた、化合物6の<sup>1</sup>H-NMRにおいても見られ得る(図2、矢印を参照されたい)。

## 【0087】

## 実施例2

この実施例は、触媒(B)および実施例1で記載される触媒(A)を用いて生成された粗ポリマー組成物の重合後加工性を比較する。

## 【化26】



## 【0088】

## i) 重合手順

2つの300mLステンレス鋼圧力反応器を真空中、ホットプレート(120℃)を用いて乾燥させ、室温まで冷却させる。各反応器に、触媒を入れ、1つには触媒A、もう一

50

方にはBを入れる(各々30mg、 $3.7 \times 10^{-5}$ mol)。反応器を15分排気し、その後、窒素で再充填し、この手順をもう2回繰り返す。窒素の正の流れ下にある間、酸化プロピレン(50mL、0.71mol)およびジプロピレングリコール(2.2g、0.015mol)を各反応容器に入れる。容器を、二酸化炭素を用いて300psiまで加圧し、50まで加熱する。

#### 【0089】

この温度で8時間攪拌した後、反応容器を周囲温度まで冷却し、通気させ、内容物を、アセトニトリル(100mL)の添加により希釈し、およそ30wt%のPPC(2900~3100g/molのMn)を含む暗褐色ポリマー溶液を提供する。

#### 【0090】

##### i i )触媒除去:

各ポリマー溶液を、3mL/分の速度で、アセトニトリルで飽和された12gのシリカゲルで充填された別々の15mm × 150mmカラム上にポンピングする。各ポリマー溶液の全体が各カラム上にポンピングされた時点で、50mLの追加のアセトニトリル、続いて100mLの0.1M NaBF<sub>4</sub>を含むアセトニトリルを、1mL/分の速度でポンピングして通す。最初の充填および追加のアセトニトリル rinsing 由来の流出液をフラスコに回収し、一方、NaBF<sub>4</sub>処理由来の溶離液を20mLずつ分割して回収する。

#### 【0091】

##### i i i )結果:

触媒A由来のポリマードープを、シリカゲルカラム上にポンピングさせた場合、触媒の褐色バンドがカラム上部に保持され(図3を参照されたい)、カラムを出て行くポリマー溶液は透明で、ほぼ無色である。NaBF<sub>4</sub>溶液をこのカラムを通してポンピングさせると、褐色バンドがシリカゲルから溶離し、20mL画分の暗褐色溶液が単離される(図4を参照されたい)。この画分のLCMSおよびNMRによる分析は、触媒Aのビス-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>塩を含むことを示す。図5を参照されたい。およそ30mgの触媒が回収される。

#### 【0092】

触媒B由来のポリマードープを、シリカゲルカラム上にポンピングさせた場合、カラム全体が暗褐色に着色し、カラムを出て行くポリマー溶液もまた着色される(図6を参照されたい)。NaBF<sub>4</sub>溶液によるその後の溶離は、触媒に富む同定可能な画分を溶離しない(図7を参照されたい)。NMRおよびLCMS分析は、この手順から回収された触媒残渣は、ポリ(プロピレンカーボネート)鎖に共有結合された触媒Bを含むことを明らかにする。

#### 【0093】

##### 実施例3

この実施例は、サルシ(salicy)リガンドのアリール環上で別の置換パターンを有する、本発明の追加の触媒の合成を記載する。化合物3aから3nは、アリール環上で別の置換パターンを有するアンモニウム塩を、実施例1で使用される2,4-ジ-t-ブチル類似体7の代わりに使用することを除き、実施例1の条件に従い合成する。必要とされるアンモニウム塩は、ラセミtrans-2シクロヘキサンジアミン-1-塩酸塩を2-および/または4-位に所望の置換基を有するサリカルデヒド(salicinaldehyde)類似体と縮合することにより得られる。各実施例では、触媒はその炭酸塩として単離される(すなわちXおよびYは一緒になり、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>となる)。

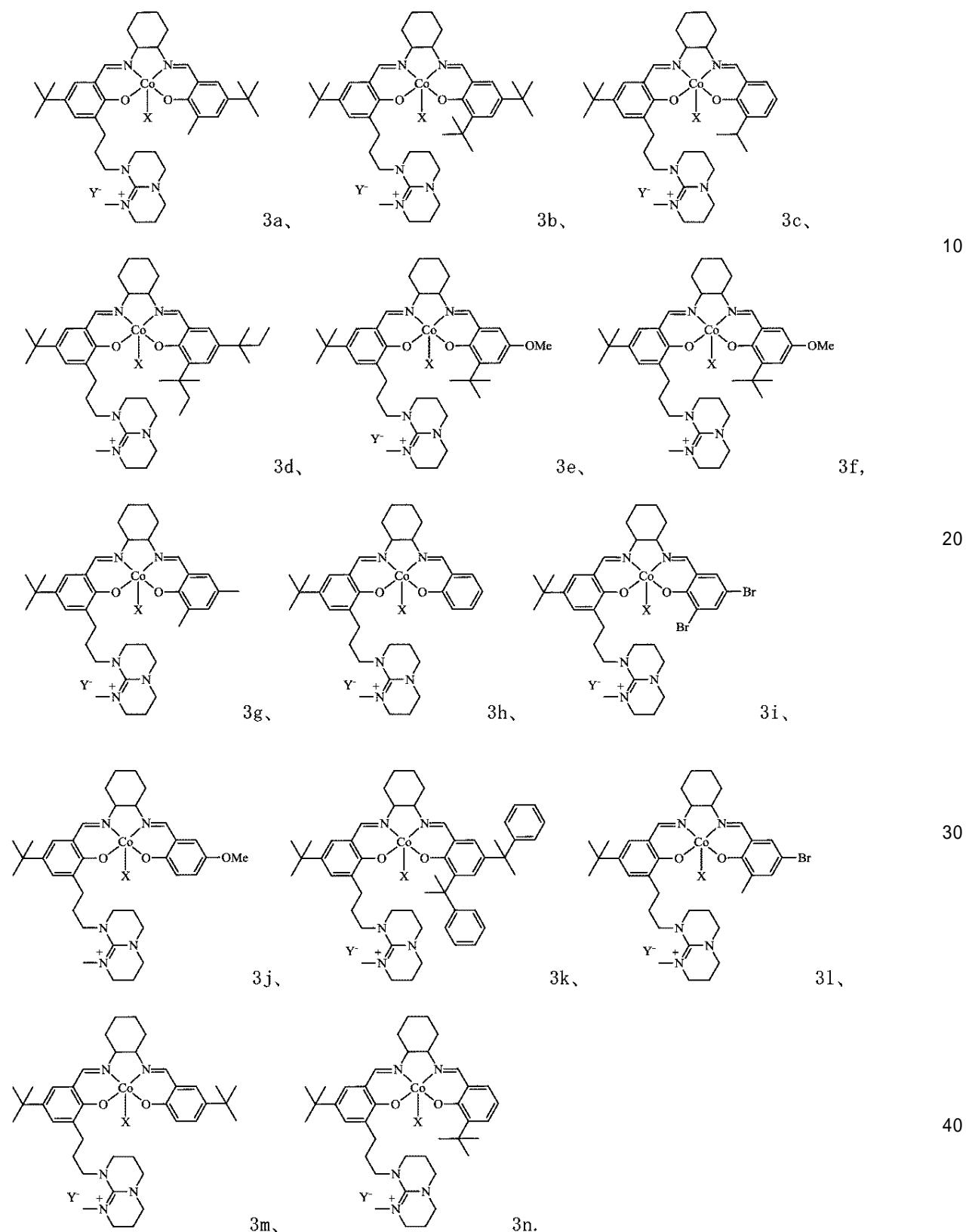
10

20

30

40

## 【化 27】



## 【0094】

## 実施例 4

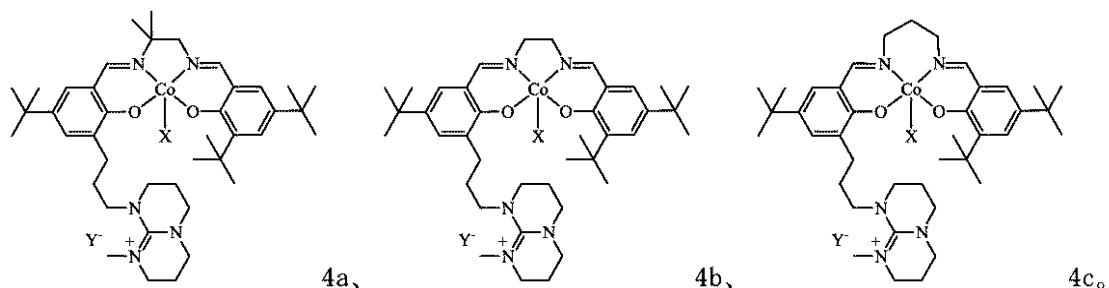
この実施例は、サレンリガンドのイミン窒素原子間で別の架橋基を有する本発明の触媒の合成を記載する。触媒 4a は、必要とされるリガンドを、2,4-ジ-tertブチルサリチルアルデヒドおよびアルデヒド 6 をイソブチレンジアミンに、3-オングストロームモレキュラーシーブの存在下で連続して添加することにより生成させることを除き、実

施例 1 の方法に従い生成させる。

【0095】

触媒 4 b および 4 c は、実施例 1 の方法に従い、アルデヒド 6 を、実施例 1 で使用される 1, 2 シクロヘキサンジアミン誘導塩 7 に類似する適当な塩酸塩と縮合させることにより生成させる。必要とされる塩酸塩は、別の工程で、1 当量の HCl 1、および 1 当量の 2, 4 -ジ -tert プチルサリチルアルデヒドをエチレンジアミン (4 b) または 1, 3 ディアミノプロパン (4 c) に連続して添加することにより生成させる。

【化 28】

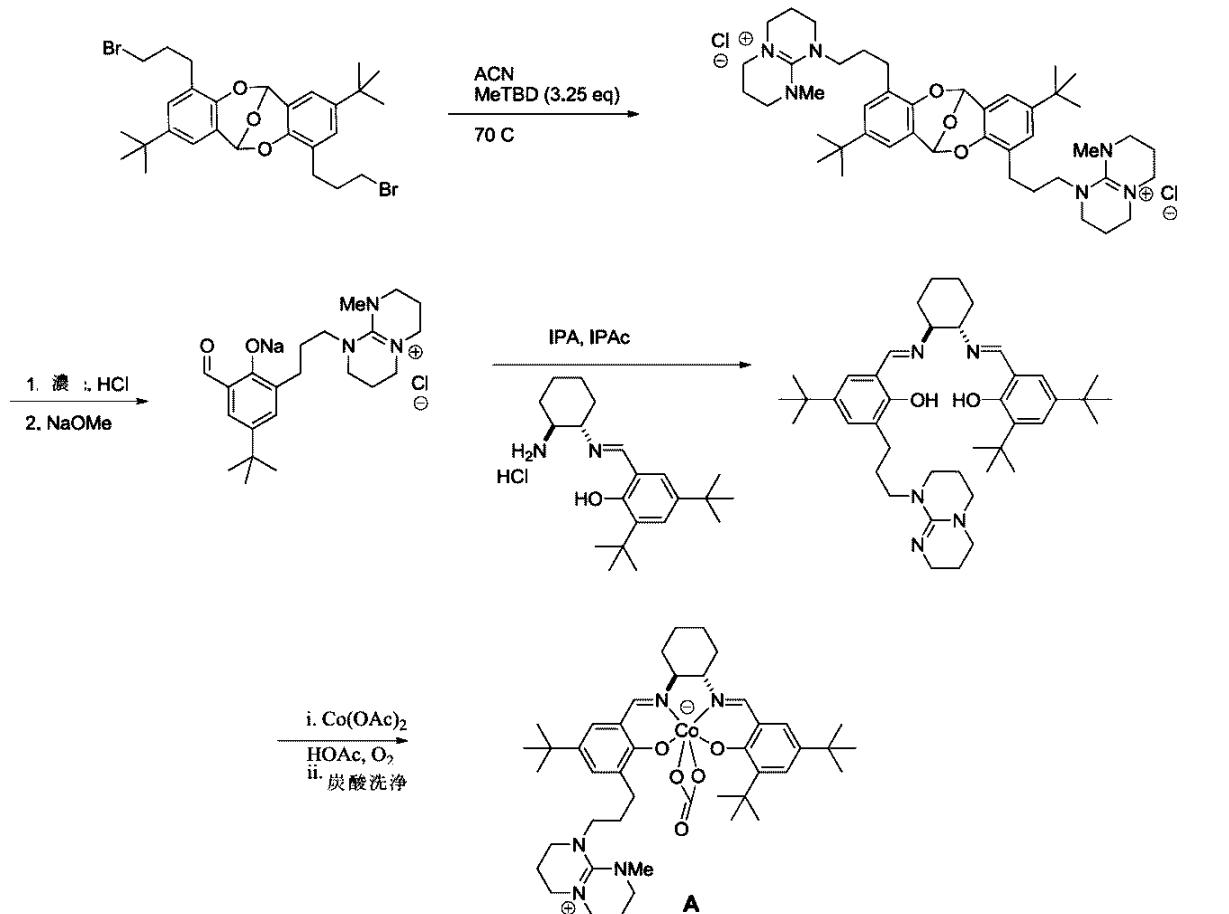


【0096】

実施例 5

触媒 A の別の合成を下記スキームで示す。

【化 29】



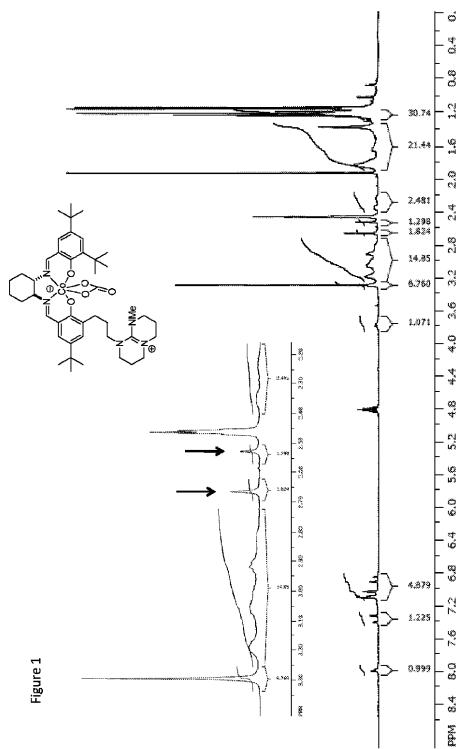
【0097】

他の実施形態

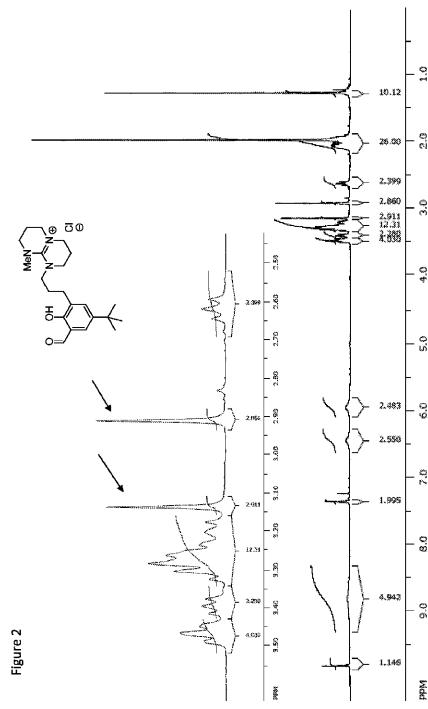
前記は、本発明のある一定の非制限的実施形態を記載したものである。したがって、本明細書で記載される本発明の実施形態は、本発明の原理の適用の例示にすぎないことが理解されるべきである。例示された実施形態の詳細への本明細書での言及は、特許請求の範囲を制限することを意図せず、特許請求の範囲自体は、本発明の本質と見なされるそれら

の特徴を列挙する。

【図1】



【図2】



【図3】

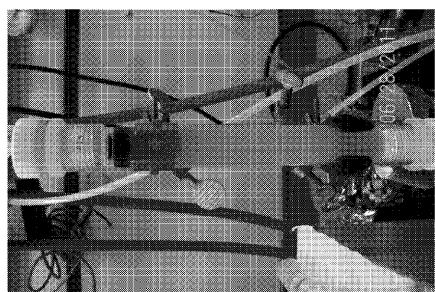


Figure 3

【図4】

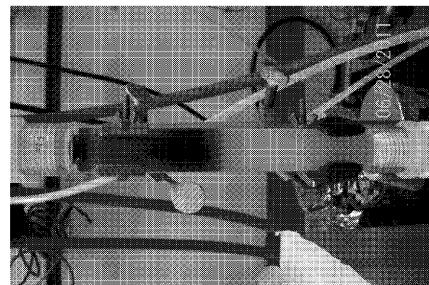


Figure 4

【図5】

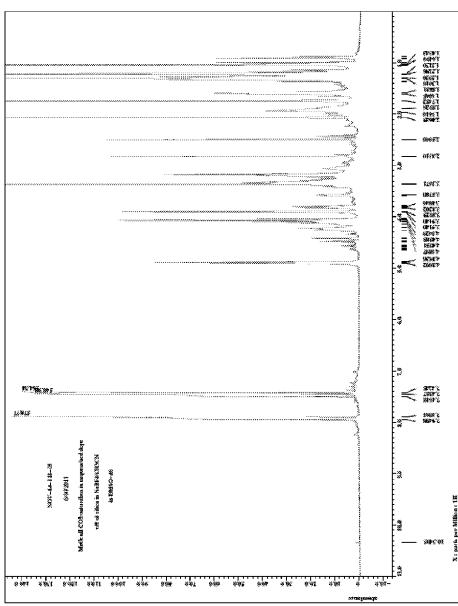


Figure 5

【図6】

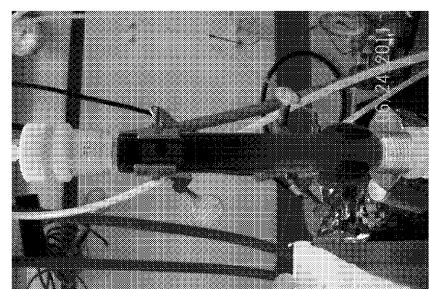


Figure 6

【図7】

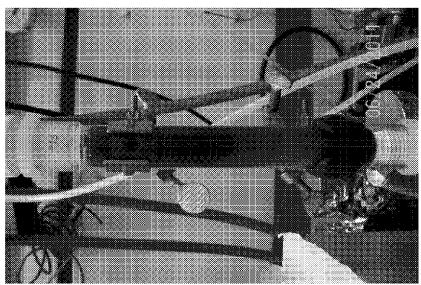


Figure 7

---

フロントページの続き

(72)発明者 アレン，スコット ディー。

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スイート 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付

(72)発明者 ファーマー, ジェイ ジェイ。

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スイート 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付

審査官 緒形 友美

(56)参考文献 国際公開第2010/022388 (WO, A2)

中国特許出願公開第101412809 (CN, A)

国際公開第2010/028362 (WO, A1)

国際公開第2010/147421 (WO, A2)

国際公開第2010/033703 (WO, A1)

REN W. M. et al., J. AM. CHEM. SOC., 2009年, vol. 131, no. 32, pp.11509-11518

WU G. P. et al., MACROMOLECULES, 2010年, vol. 43 no.21, pp.9202-9204

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 487/04

C08G 64/34

C07F 15/06

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )