

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-524800

(P2017-524800A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 64/32 (2006.01)	C O 8 G 64/32	4 C O 3 6
C O 8 G 63/08 (2006.01)	C O 8 G 63/08	4 C O 5 0
C O 7 D 487/08 (2006.01)	C O 7 D 487/08 C S P	4 J O 2 9
C O 7 D 285/00 (2006.01)	C O 7 D 285/00	
C O 7 D 257/10 (2006.01)	C O 7 D 257/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 92 頁)

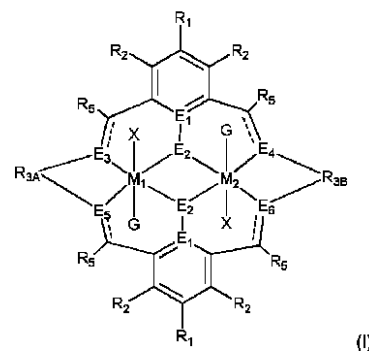
(21) 出願番号	特願2017-524121 (P2017-524121)	(71) 出願人	517022142
(86) (22) 出願日	平成27年7月22日 (2015. 7. 22)		エコニック テクノロジーズ リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月27日 (2017. 1. 27)		ECONIC TECHNOLOGIES
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/052114		LTD
(87) 国際公開番号	W02016/012785		イギリス国 SW7 2AZ ロンドン
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016. 1. 28)		インペリアル カレッジ ペッセマー ビ
(31) 優先権主張番号	1412986.0		ルディング レベル 1
(32) 優先日	平成26年7月22日 (2014. 7. 22)	(74) 代理人	100105957
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 恩田 誠
(31) 優先権主張番号	1412990.2	(74) 代理人	100068755
(32) 優先日	平成26年7月22日 (2014. 7. 22)		弁理士 恩田 博宣
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100142907
(31) 優先権主張番号	1412992.8		弁理士 本田 淳
(32) 優先日	平成26年7月22日 (2014. 7. 22)	(74) 代理人	100152489
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 中村 美樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒

(57) 【要約】

本発明は、重合触媒、並びに前記触媒を含むシステムであって、二酸化炭素及びエポキシド、ラクチド及び／又はラクトン、及び／又はエポキシド及び無水物を重合するためのシステムの分野に関する。該触媒は式 (I) のものであり：式中、 M_1 及び M_2 は独立に、Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Ni(II)、Mg(II)、Fe(I I)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Ni(III)-X、Mn(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(II I)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂又はTi(I V)-(X)₂から選択される。 R_{3A} は R_{3B} とは異なり；かつ／又は E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なる。配位子、対称性の配位子の不斉N-置換の方法、並びに、触媒の存在下における、(i) 二酸化炭素のエポキシドとの；(i i) エポキシドと無水物との；及び／又は(i i i) ラクチド及び／又はラクトンの反応の方法についても記載される。



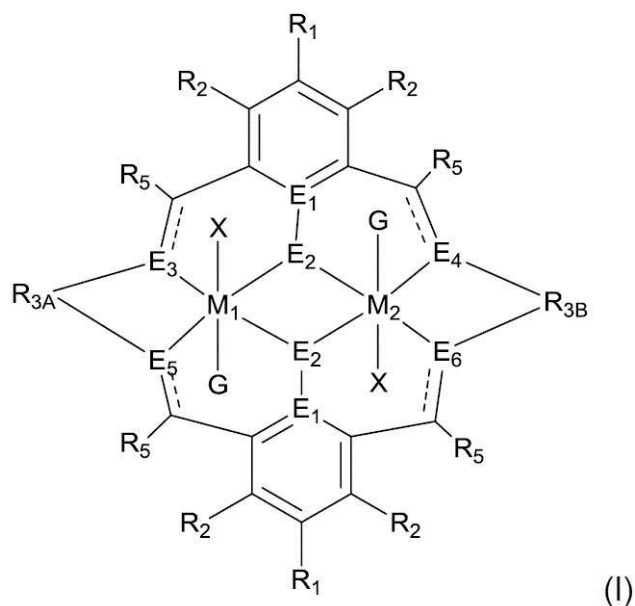
(I)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



10

20

の触媒であって、前記式中、

M_1 及び M_2 は独立に、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ti(II)$ 、 $V(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Mn(III)-X$ 、 $Fe(III)-X$ 、 $Ca(II)$ 、 $Ge(II)$ 、 $Al(III)-X$ 、 $Ti(III)-X$ 、 $V(III)-X$ 、 $Ge(IV)-(X)_2$ 又は $Ti(IV)-(X)_2$ から選択され；

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

E_1 はCであり、 E_2 はO、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOであり；

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

30

40

【化 2】

は

【化 3】

=====

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

10

【化 4】

は

【化 5】

=====

であり； R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

20

X は独立に、 $OC(O)R^X$ 、 OSO_2R^X 、 $OSOR^X$ 、 $OSO(R^X)_2$ 、 $S(O)R^X$ 、 OR^X 、ホスフィナート、ハライド、ニトラート、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、アミド、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリールから選択され；

R_X は独立に、水素、又は任意選択で置換されたアリファティック、ハロアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、アルキルアリール若しくはヘテロアリールであり；かつ

30

G は存在しないか、又は独立に、中性若しくは陰イオン性のルイス塩基であるドナー配位子から選択され；

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である触媒。

【請求項 2】

R_{3A} は R_{3B} とは異なっており、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ同じである、請求項 1 に記載の触媒。

40

【請求項 3】

R_{3A} は R_{3B} と同じであり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっている、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

R_{3A} は R_{3B} とは異なっており、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっている、請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

【請求項 5】

E_3 及び E_5 は同じでありかつ E_4 及び E_6 は同じであり、かつ E_3 及び E_5 は E_4 及

50

びE₆とは異なっており、好ましくはE₃及びE₅はS又はOでありかつE₄及びE₆はN又はNR₄であって、R₄は好ましくはH又は任意選択で置換されたアルキルである、請求項1、3、又は4に記載の触媒。

【請求項6】

E₃及びE₄は同じでありかつE₅及びE₆は同じであり、かつE₃及びE₄はE₅及びE₆とは異なっている、請求項1、3、又は4に記載の触媒。

【請求項7】

R_{3A}又はR_{3B}は、置換若しくは非置換のアルキレン、置換若しくは非置換のシクロアルキレン、又は任意選択で置換されたアリーレンから選択され、好ましくは置換若しくは非置換のプロピレン、置換若しくは非置換のシクロヘキシレン又は置換若しくは非置換のフェニレン若しくはビフェニレン、さらにより好ましくはエチレン、プロピレン、2, 2-ジアルキルプロピレン、例えば2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-ジフルオロプロピレン、シクロヘキシレン又はフェニレン、さらにより好ましくは2, 2-ジメチルプロピレンから選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項8】

R_{3A}はR_{3B}とは異なっており、R_{3A}は置換若しくは非置換のアルキレン、好ましくは置換若しくは非置換のプロピレン、さらにより好ましくはプロピレン、2, 2-ジフルオロプロピレン若しくは2, 2-ジメチルプロピレン、又は任意選択で置換されたシクロアルキレン、好ましくはシクロヘキシレンであり、R_{3B}は置換若しくは非置換のアリーレン、好ましくは置換若しくは非置換のシクロヘキシレン、フェニレン若しくはビフェニレン、又は任意選択で置換されたアルキレン、好ましくは任意選択で置換されたプロピレン、さらにより好ましくは2, 2-ジアルキルプロピレン、例えば2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-ジフルオロプロピレン、エチレン若しくはプロピレンである、請求項1、2、4、5又は6に記載の触媒。

【請求項9】

R_{3A}はR_{3B}とは異なっており、R_{3A}は2, 2-ジメチルプロピレンでありかつR_{3B}はフェニレンであるか、又はR_{3A}は式(I)の触媒中の2つの窒素中心の間の架橋基として働く二置換のシクロアルキレンでありかつR_{3B}は2, 2-ジメチルプロピレンであるか、又はR_{3A}は2, 2-ジメチルプロピレンでありかつR_{3B}はプロピレン若しくはエチレンであるか、又はR_{3A}はプロピレンであり、かつR_{3B}は2, 2-ジメチルプロピレンである、請求項1、2、4、5、6又は8に記載の触媒。

【請求項10】

E₃、E₄、E₅及びE₆はそれぞれNR₄であり、かつR₄基のうちの1つが異なっており、好ましくはE₄が異なっており、好ましくはR₄基のうちの1つは任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択され、より好ましくはR₄基のうちの1つは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又は一アルキルーC(O)－OR₁₉、例えばメチルプロパノートから選択され、好ましくは残りのR₄基は水素である、請求項1、3、4、5、6又は7に記載の触媒。

【請求項11】

E₃、E₄、E₅及びE₆はそれぞれNR₄であり、かつR₄基のうちの2つが、例えばE₃及びE₅、E₃及びE₄、E₄及びE₆、E₄及びE₅、E₅及びE₆、並びにE₃及びE₆のうちの少なくともいずれかが異なっており、好ましくはE₃及びE₆又はE₃及びE₅が異なっており、好ましくはR₄基のうちの2つは任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択され、より好ましくはR₄基のうちの2つは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又は一アルキルーC(O)－OR₁₉、例えばメチルプロパノートから選択され、好ましくは残りのR₄基は水素である、請求項1、3、4、5、6又は7に記載の触媒。

【請求項12】

E₃、E₄、E₅及びE₆のうちの2つはNR₄であり、かつE₃、E₄、E₅及びE₆のうちの2つはNであって、好ましくはE₃、E₄、E₅及びE₆のうちの2つはNH

であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの 2 つは N であり、より好ましくは、 E_4 及び E_6 は NH でありかつ E_3 及び E_5 は N であるか、又は E_3 及び E_5 は NH でありかつ E_4 及び E_6 は N である、請求項 1、3、4、5、6 又は 7 に記載の触媒。

【請求項 13】

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの 2 つは S であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの 2 つは NR₄ であって、好ましくは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの 2 つは S であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの 2 つは NH であり、より好ましくは E_3 及び E_5 は S でありかつ E_4 及び E_6 は NH である、請求項 1、3、4、5、6 又は 7 に記載の触媒。

【請求項 14】

R_2 及び R_5 はそれぞれ H であり、 E_1 は C であり、かつ E_2 は O、S 又は NH であり、好ましくは E_2 は O である、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 15】

M_1 又は M_2 は、Mg (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Co (II)、Co (III) - X 及び Zn (II) から選択される、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 16】

M_1 又は M_2 は Ni (II) 又は Mg (II) から選択される、請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 17】

M_1 及び M_2 は同じであり、好ましくは M_1 及び M_2 は Mg (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Co (II)、Co (III) - X 又は Zn (II) である、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 18】

M_1 及び M_2 は同じであり、かつ Ni (II) 又は Mg (II) である、請求項 1～17 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 19】

M_1 及び M_2 は同じでありかつ Ni (II) であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR₄ であって、 R_4 基のうちの少なくとも 1 つは残りの R_4 とは異なりかつ任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択され、かつ好ましくは残りの R_4 基は水素である、請求項 1、3、4、5、6、7、10、14、15、16、17 又は 18 に記載の触媒。

【請求項 20】

R_1 は独立に、水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ又はアルキルチオから選択され、好ましくは R_1 は任意選択で置換されたアルキルであり、より好ましくは R_1 は第三級ブチルである、請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 21】

R_1 はそれぞれ同じである、請求項 1～20 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 22】

X は独立に、OC (O) R^X、OSO₂ R^X、OS (O) R^X、OSO (R^X)₂、S (O) R^X、OR^X、ハライド、ニトレート、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、ニトロ、アミド、及び任意選択で置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、好ましくは X は OC (O) R^X であり、より好ましくは X はアセタートである、請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 23】

R^X は独立に、任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールである、請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 24】

R_1 はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は同じであるか又は異なっており、かつ置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ は同じであるか異なっており、かつ NR_4 、S、N 又は O から選択され； R_4 は、水素、任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルであり；X はそれぞれ同じであり、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X はアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R_x はアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；G（存在する場合）はそれぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は同じでありかつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

10

20

【請求項 25】

R_1 はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} は置換又は非置換のシクロアルキレン又はアルキレンでありかつ R_{3B} は置換又は非置換のアルキレン、又はアリーレンであり； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は水素であり；X はそれぞれ同じであり、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X はアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R_x はアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；G（存在する場合）はそれぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は同じでありかつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

30

40

【請求項 26】

R_1 はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は同じであって、かつ置換又は非置換のアルキレンであり； E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であって、 R_4 基のうちの 1 つは異なっておりかつ任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択され、残りの R_4 基は水素であり；X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R$

50

R^X 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；Gは（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され；M₁及びM₂は独立に、Mg (II)、Zn (II)、Cr (II)、Cr (III) - X、Co (II)、Co (III) - X、Mn (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Fe (II)、及びFe (III) - Xから選択され、好ましくはM₁及びM₂は独立に、Mg (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Co (II) 及びCo (III) - X並びにZn (II)から選択され、好ましくはM₁及びM₂は同じであって、かつNi (II)又はMg (II)から選択される、請求項1に記載の触媒。

10

【請求項27】

R₁はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され；R₂は水素であり；R_{3A}及びR_{3B}は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され；E₃～E₆は、N、NR₄、S又はOから選択され；R₄は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され；Xはそれぞれ同じであって、かつOC(O)R^X、OR^X、又はOSO₂R^Xから選択され、R^Xは、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；Gは（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され；M₁及びM₂は独立に、Mg (II)、Zn (II)、Cr (II)、Cr (III) - X、Co (II)、Co (III) - X、Mn (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Fe (II)、及びFe (III) - Xから選択され、好ましくはM₁及びM₂は独立に、Mg (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Co (II)、Co (III) - X及びZn (II)から選択され、好ましくはM₁及びM₂は同じであって、かつNi (II)又はMg (II)から選択され；ここで：

20

30

(i) R_{3A}はR_{3B}とは異なっているか、

(ii) E₃、E₄、E₅及びE₆のうちの少なくとも1つはE₃、E₄、E₅及びE₆のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である、請求項1に記載の触媒。

【請求項28】

R₁はいずれも同じであり、かつ任意選択で置換されたアルキルから選択され；R₂は水素であり；R_{3A}及びR_{3B}は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され；E₃～E₆はそれぞれNR₄であり；R₄は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され；Xはそれぞれ同じであって、かつOC(O)R^X、OR^X、又はOSO₂R^Xから選択され、R^Xは、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールから選択され；M₁及びM₂は独立に、Mg (II)、Ni (II)、Ni (III) - X、Co (II)、Co (III) - X及びZn (II)から選択され、好ましくはM₁及びM₂は同じであって、かつNi (II)又はMg (II)から選択され；ここで：

40

(i) R_{3A}はR_{3B}とは異なっているか、

(ii) E₃、E₄、E₅及びE₆のうちの少なくとも1つはE₃、E₄、E₅及びE₆のうちの残りのものとは異なっているか、

50

又はこれらの両方である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 29】

R_1 はいずれも同じであって、かつ第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、第三級ブチレン、ベンジレン、エチレン、プロピレン、2, 2-ジメチルプロピレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又は-アルキル-C(O)-OR₁₉、例えばメチルプロパノアートから選択され；X はそれぞれ同じであって、かつ OAc であり； M_1 及び M_2 は独立に、Mg(II)、Ni(II)、Co(II)、Co(III)-X、Ni(III)-X 及び Zn(II) から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は同じであって、かつ Ni(II) 又は Mg(II) から選択され；ここで：

i i i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

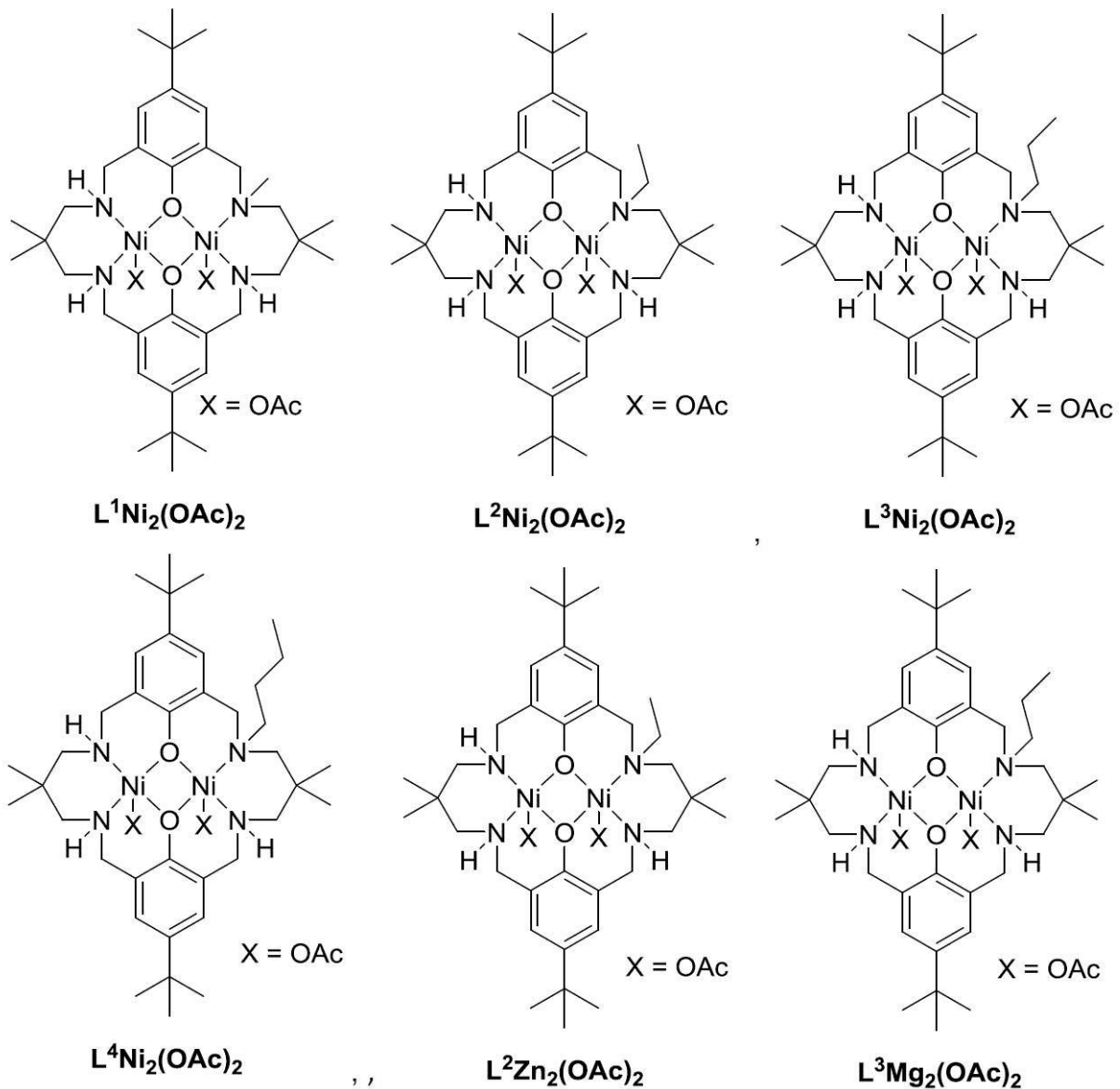
i v) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 30】

下式：

【化 6-1】



10

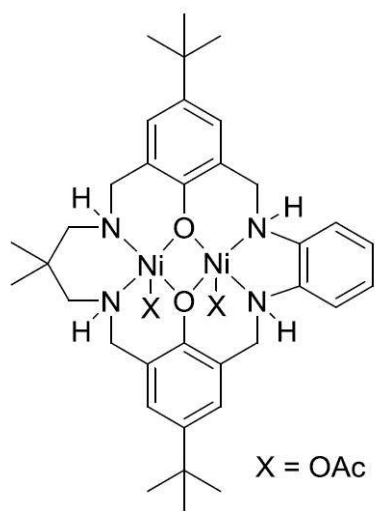
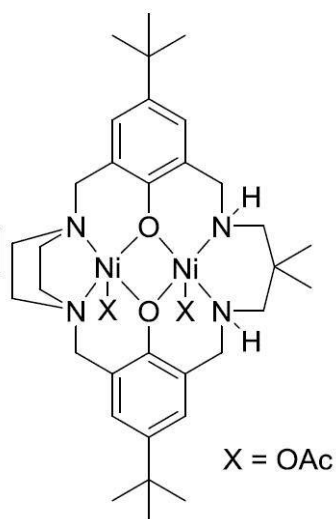
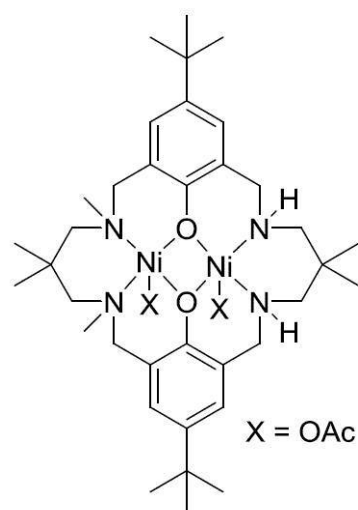
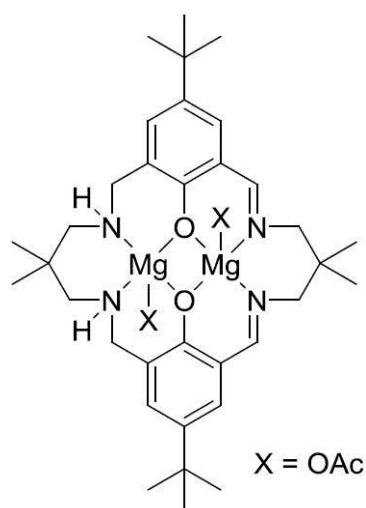
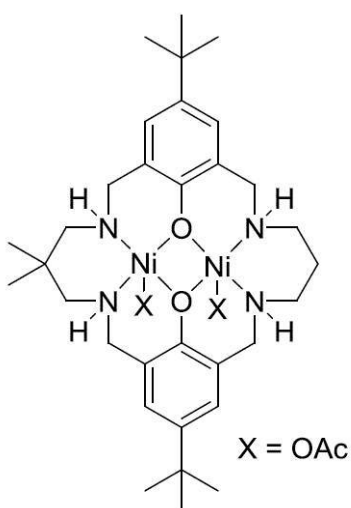
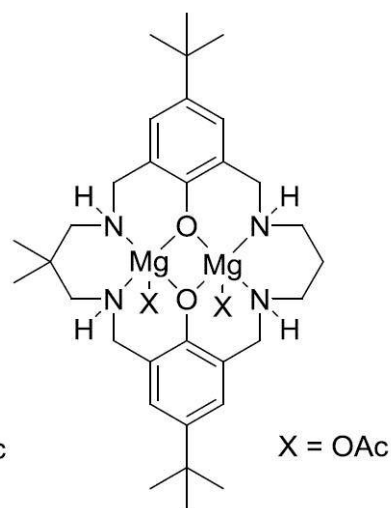
20

30

40

50

【化 6 - 2】

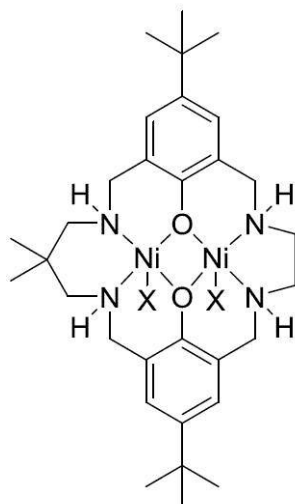
 $\text{L}^5\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^6\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $[\text{L}^1]\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$

10

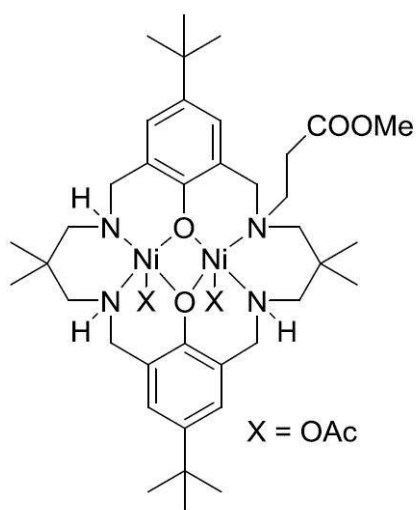
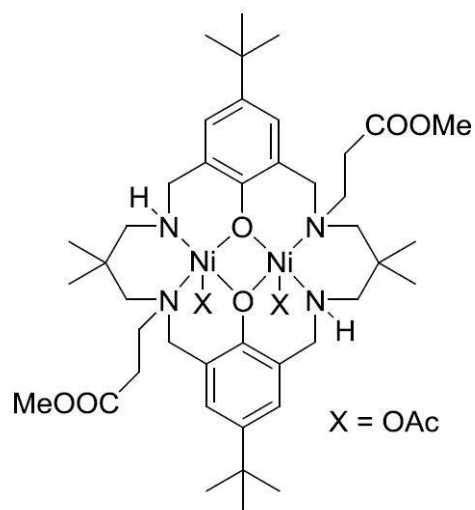
20

30

【化 6 - 3】

 $L^{10}Ni_2(OAc)_2$

10

 $L^{12}Ni_2(OAc)_2$ $X = OAc$  $L^{13}Ni_2(OAc)_2$ $X = OAc$

20

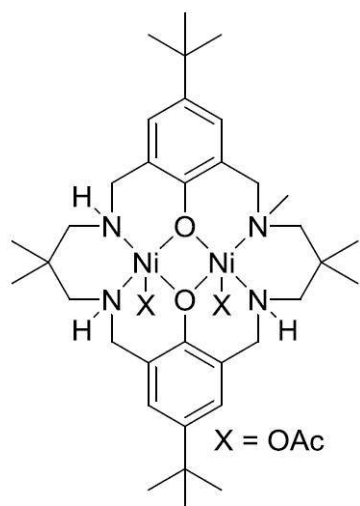
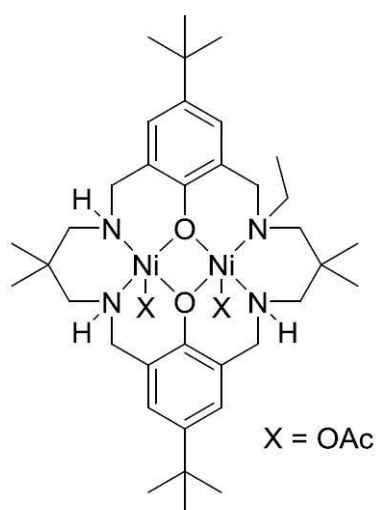
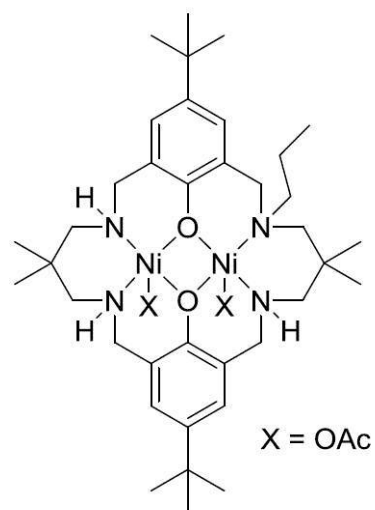
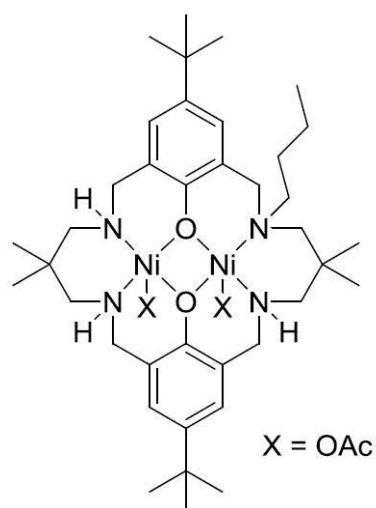
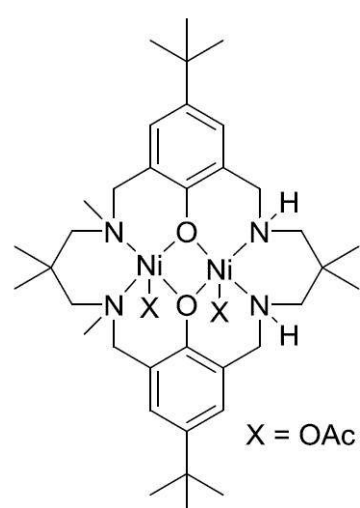
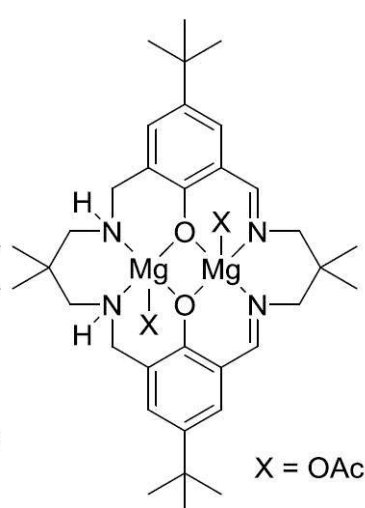
30

の、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3 1】

下式：

【化 7】

 $L^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^2\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^3\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^4\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $[\text{L}^i\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$

10

20

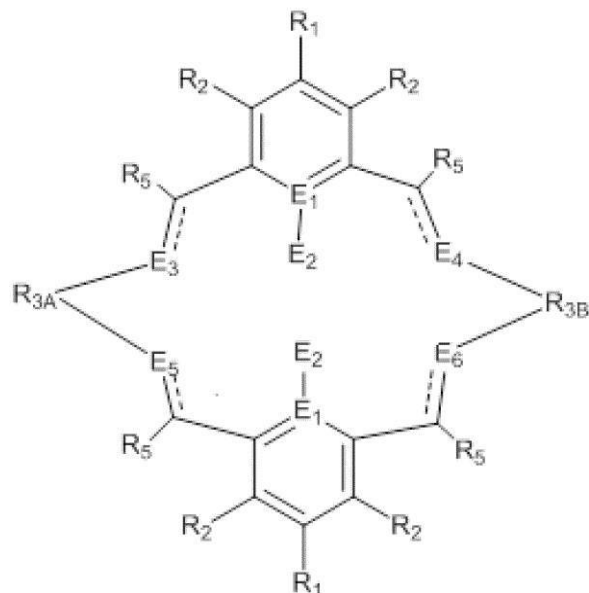
30

の、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3 2】

式 (I I) :

【化 8】



(II)

10

20

の配位子であって、前記式中：

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

30

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

E_1 はCであり、 E_2 はOY、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOYであり；

Yは水素またはアルカリ金属であり；

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

40

【化 9】

=====

は

【化 10】

=====

50

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

【化 1 1】



は

【化 1 2】



10

であり； R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

ここで：

(i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

(ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である、配位子。

【請求項 3 3】

基 R_1 、 R_2 、 R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_4 、 R_5 、 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 、及び E_6 は、請求項 2～23 のいずれか 1 項に定義されたとおりである、請求項 3 2 に記載の配位子。

20

【請求項 3 4】

R_1 はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ は、N、 NR_4 、S 又は O であり； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され；

30

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である、請求項 3 2 に記載の配位子。

【請求項 3 5】

R_1 はいずれも同じであり、かつ任意選択で置換されたアルキルから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され；

40

ここで：

iii) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

iv) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうち残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である、請求項 3 2 に記載の配位子。

【請求項 3 6】

R_1 はいずれも同じであって、かつ第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、ブチレン、ベンジレン、エチレン、プロピレン、2, 2-ジメチルプロピレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、メチル、エチル、

50

プロピル、ブチル、又は－アルキル－C（O）－OR₁₉、例えばメチルプロパノアートから選択され；

ここで：

i) R_{3A}はR_{3B}とは異なっているか、

ii) E₃、E₄、E₅及びE₆のうちの少なくとも1つはE₃、E₄、E₅及びE₆のうちの残りのものとは異なっているか、

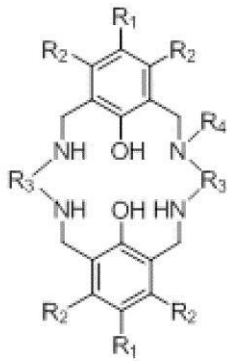
又はこれらの両方である、請求項32に記載の配位子。

【請求項37】

式：

【化13】

10



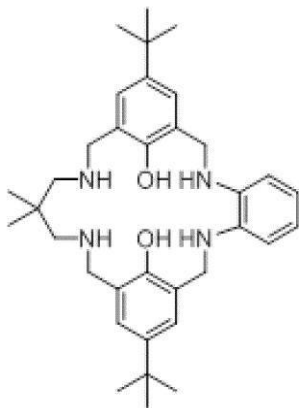
(IIa)

20

であって、前記式中、

R₁は第三級ブチルであり；R₂は水素であり；R₃は2，2－ジメチルプロピレンであり；かつ、R₄は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルから選択されるものであるか；又は

【化14】



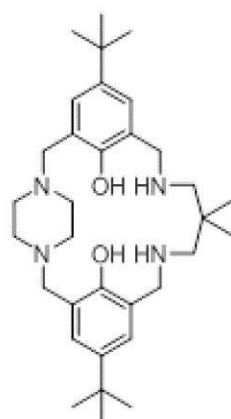
(IIb)

30

40

であるか；又は

【化 1 5】

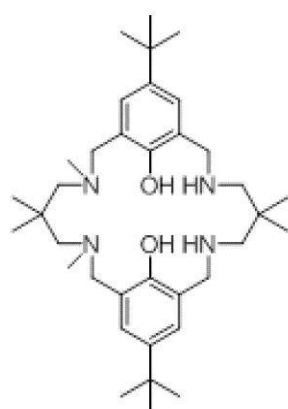


(IIc)

10

であるか；又は

【化 1 6】

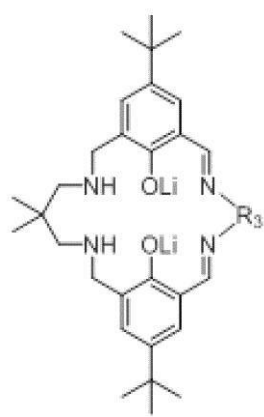


(IIId)

20

であるか、又は

【化 1 7】



(IIe)

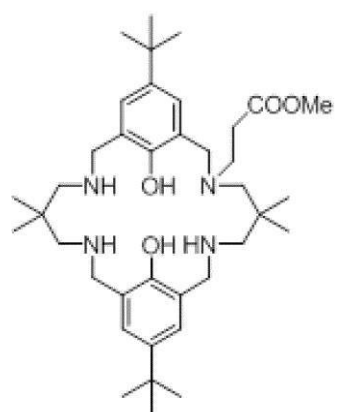
30

であって、前記式中、

R₃ は、2, 2-ジメチルプロピレン、プロピレン、若しくはエチレンから選択されるものであるか；又は

40

【化 1 8】

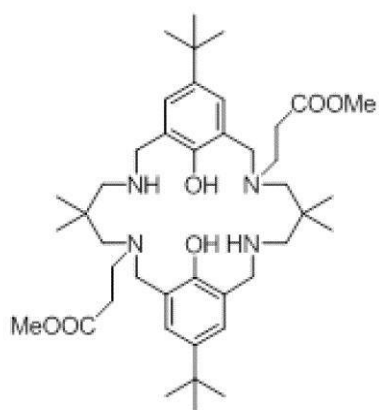


(II f)

10

であるか；又は

【化 1 9】

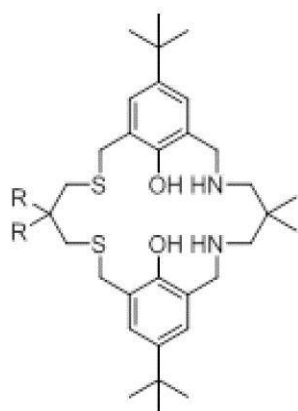


(II g)

20

であるか；又は

【化 2 0】



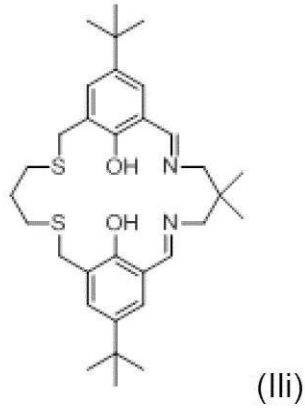
(II h)

40

であって、前記式中、

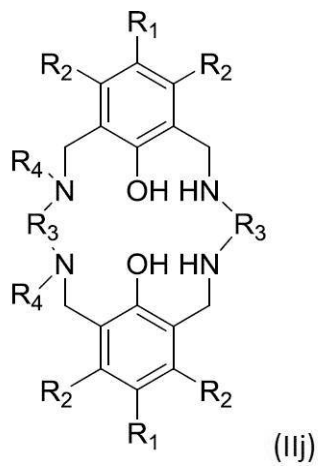
Rはメチル若しくは水素であるものであるか；又は

【化 2 1】



であるか；又は

【化 2 2】



であって、前記式中、

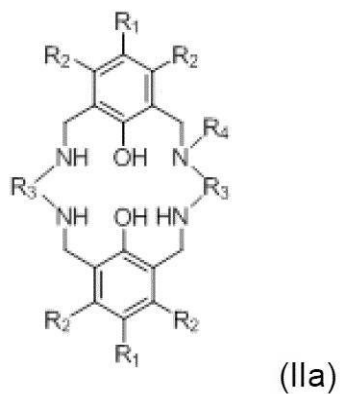
R_1 は第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_3 は 2, 2-ジメチルプロピレンであり；かつ、 R_4 は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルであり、好ましくは R_4 はメチルであるもの

である、請求項 3 2 に記載の配位子。

【請求項 3 8】

配位子は少なくとも 1 個の N-置換基を含み、かつ

【化 2 3】



10

20

30

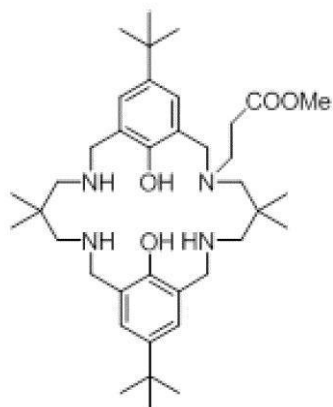
40

50

であって、式中、

R_1 は第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_3 は2, 2-ジメチルプロピレンであり；かつ、 R_4 は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルから選択されるものであるか；又は

【化24】

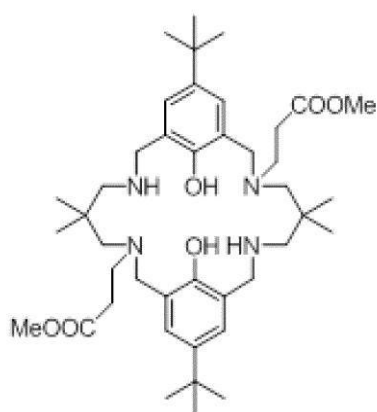


10

(IIg)

であるか；又は

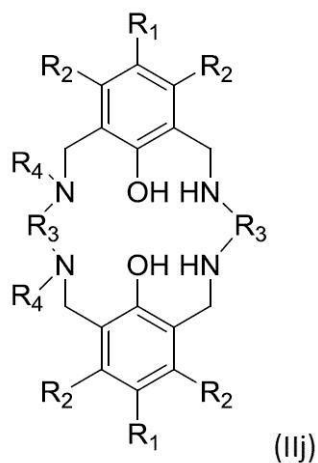
【化25】



30

(IIh)

【化26】



40

(IIj)

であって、式中、

50

R₁ は第三級ブチルであり；R₂ は水素であり；R₃ は2，2-ジメチルプロピレンであり；かつ、R₄ は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルであるものである、請求項32に記載の配位子。

【請求項39】

テトラアミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の不斉N-置換の方法であって、

c) 対称性の配位子の配位圏のアミノ基のうち少なくとも2つを、任意選択で置換されたアルキレンで保護するステップと；

d) ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、置換基で不斉N-置換するステップと

を含む方法。

【請求項40】

ステップ(a)は、対称性の配位子を、任意選択で置換されたアルキレン基を含む保護試薬と反応させることを含み、好ましくは、保護試薬は、アルデヒド、より好ましくはホルムアルデヒド又はベンズアルデヒドから選択されたアルデヒドである、請求項39に記載の方法。

【請求項41】

ステップ(a)は、隣接したアミノ基の間又はアミノ基とフェノール基との間に架橋基を形成することにより、対称性の配位子の配位圏のアミノ基を保護することを含む、請求項39又は40に記載の方法。

【請求項42】

ステップ(b)は、ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、例えばアルケンを用いたヒドロアミノ化によるか、又はアルキル化剤の使用により、N-置換剤で不斉N-置換することを含む、請求項39～41のいずれか1項に記載の方法。

【請求項43】

N-置換剤は、アルキル化剤、又は活性化アルケン等のアルケン、例えばアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アルキルビニルケトン又はアクリロニトリルであり、より好ましくはアルキル化剤は式R₄Xを含み、好ましくは、Xはハライド、トシラート又はトリフラートであり、より好ましくはXはヨウ素である、請求項42に記載の方法。

【請求項44】

(c) 隣接したアミノ基の間の任意選択で置換されたアルキレン架橋基を加水分解するステップをさらに含む、請求項39～43のいずれか1項に記載の方法。

【請求項45】

前記方法によって生成される不斉配位子が請求項38に記載の配位子である、請求項39～44のいずれか1項に記載の方法。

【請求項46】

請求項1～31のいずれか1項に記載の触媒の存在下における、

(i) 二酸化炭素とエポキシド、

(ii) エポキシド及び無水物、並びに

(iii) ラクチド及びラクトンのうち少なくともいずれか一方

のうち少なくともいずれかの反応のための方法であって、任意選択で連鎖移動剤の存在下で行われる、方法。

【請求項47】

連続式フロー型反応器、又はバッチ式反応器において行われる、請求項46に記載の方法。

【請求項48】

前記反応は連続式フロー型反応器において行われ、好ましくはM₁及びM₂はNi(I)及びMg(I)から選択される、請求項47に記載の方法。

【請求項49】

請求項46～48のいずれか1項に記載の方法の生成物。

10

20

30

40

50

【請求項 50】

1つ又は複数の実施例に関して定義された、概ね本明細書中に先述されたとおりの触媒、生成物又は方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合触媒、並びに前記触媒を含むシステムであって、二酸化炭素及びエポキシド、ラクチド及び／又はラクトン、及び／又はエポキシド及び無水物を重合するためのシステムの分野に関する。

10

【背景技術】

【0002】

枯渇しつつある石油資源に関連した環境上及び経済上の問題は、再生可能な炭素源としての二酸化炭素 (CO_2) の使用を可能にするための、二酸化炭素の化学変換に対する関心の高まりをもたらしてきた。 CO_2 は、安価であり、事実上無毒であり、高純度で豊富に入手可能であり、かつ無害であるので、その低い反応性にもかかわらず非常に魅力的な炭素供給材料である。したがって CO_2 は、数多くのプロセスにおいて一酸化炭素、ホスゲン又はその他の石油化学原料のような物質の有望な代用品となることが考えられる。開発途上にある CO_2 の適用のうちの1つは、脂肪族ポリカルボナートを産出するためのエポキシドとの共重合である。そのようなプロセスの有益性を高める有効な触媒の開発は、

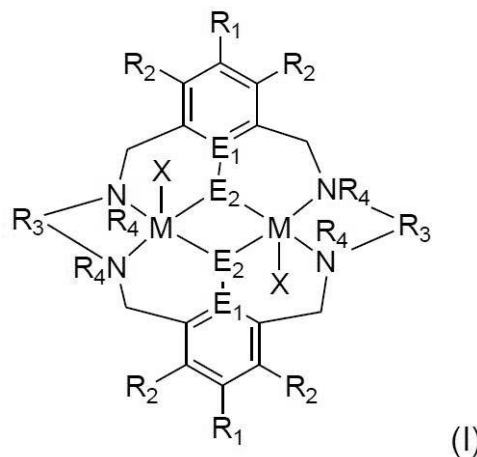
20

【0003】

特許文献1（その内容は全体が参照により本願に組込まれる）には、式（I）：

【0004】

【化1】



30

【0005】

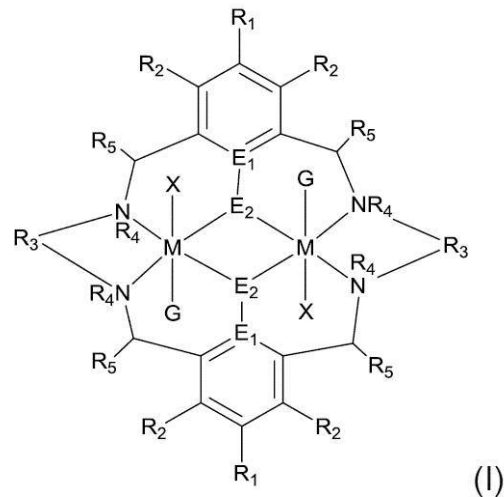
によって表される部類の触媒を使用する、 CO_2 とのエポキシドの共重合について記載された。

40

特許文献2（その内容は全体が参照により本願に組込まれる）は、式（I）：

【0006】

【化 2】



10

【0007】

によって表される部類の触媒を使用する、連鎖移動剤の存在下における CO_2 とのエポキシドの共重合を開示している。上記の式 (I) による種々の化合物は、様々なエポキシドと二酸化炭素との間の反応を触媒する該化合物の能力に関して試験された。

【0008】

これらの試験された触媒それぞれにおいて、各 R_3 はいずれも同じであり、かつすべての R_4 も同じであった（以下本明細書中では対称性触媒と称する）。

先行技術の共重合反応において使用されたエポキシドの中ではシクロヘキセンオキシド (CHO) が特に関心を集めたが、これは生成物であるポリ (シクロヘキセンカルボナート) (PCHC) が高いガラス転移温度及び適度な引張強さを示すからである。エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドも、それらが数多くの用途（例えばフィルム）に有用なゴム状弾性を備えたポリマー（ポリアルキレンカルボナート、例えば PPC ）を生じることから関心を集めてきた。

【0009】

ここで本発明者らは驚くべきことに、本明細書中で言及される不斉触媒が、良好な活性及び選択性を伴って、有用なポリマー生成物を生成する二酸化炭素の様々なモノマーとの重合を触媒する、新規かつ進歩的な手段に見出した。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】 国際公開第 2009/130470 号

【特許文献 2】 国際公開第 2013/034750 号

【発明の概要】

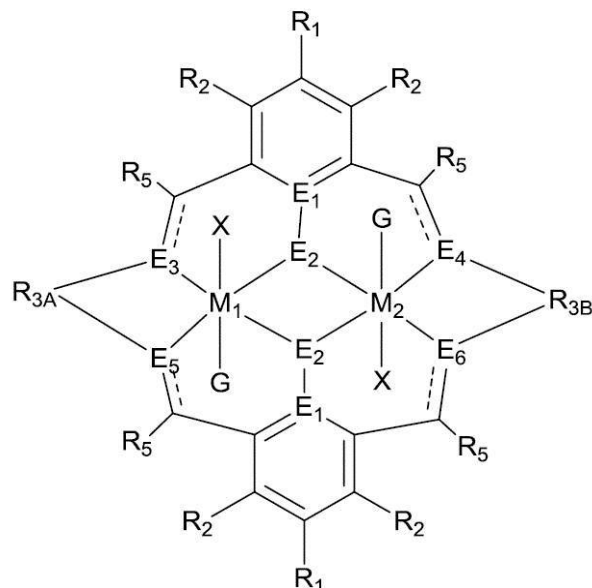
【0011】

本発明の第 1 の態様によれば、式 (I) :

40

【0012】

【化 3】



10

【0013】

の触媒であって、前記式中、

20

M_1 及び M_2 は独立に、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ti(II)$ 、 $V(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Mn(III)-X$ 、 $Fe(III)-X$ 、 $Ca(II)$ 、 $Ge(II)$ 、 $Al(III)-X$ 、 $Ti(III)-X$ 、 $V(III)-X$ 、 $Ge(IV)-(X)_2$ 又は $Ti(IV)-(X)_2$ から選択され；

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック（脂環式）若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

30

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

40

E_1 はCであり、 E_2 はO、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOであり；

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

【0014】

【化 4】

=====

【0015】

50

は

【0016】

【化5】

=====

【0017】

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

【0018】

【化6】

=====

10

【0019】

は

【0020】

【化7】

=====

【0021】

であり； R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

20

X は独立に、 $OC(O)R^x$ 、 OSO_2R^x 、 $OSOR^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 OR^x 、ホスフィナート、ハライド、ニトラート、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、アミド又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリールから選択され；

R_x は独立に、水素、又は任意選択で置換されたアリファティック、ハロアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、アルキルアリール若しくはヘテロアリールであり；かつ

G は存在しないか、又は独立に、中性若しくは陰イオン性のルイス塩基であるドナー配位子から選択され；

30

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

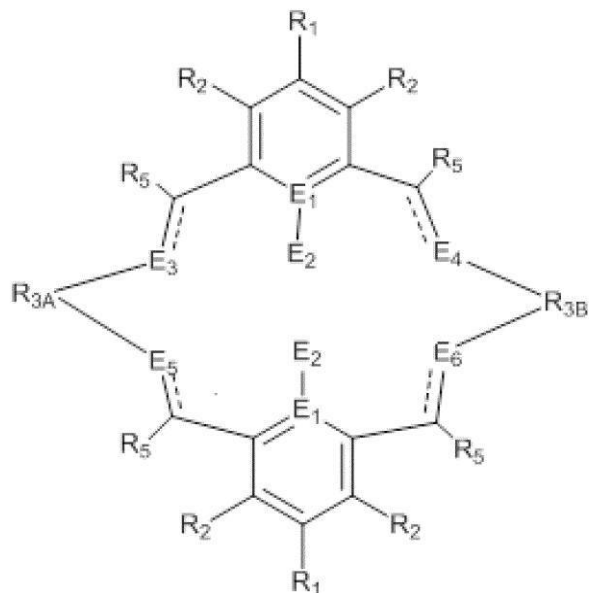
ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である触媒が提供される。

【0022】

本発明の第2の態様によれば、式 (II)：

【0023】

【化 8】



10

(II)

【0024】

20

の配位子であって、前記式中、

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

30

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

E_1 はCであり、 E_2 はOY、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOであり；

Yは水素又はアルカリ金属であり；

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

40

【0025】

【化 9】

=====

【0026】

は

【0027】

【化 1 0】

=====

【0 0 2 8】

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

【0 0 2 9】

【化 1 1】

【0 0 3 0】

は

【0 0 3 1】

【化 1 2】

=====

【0 0 3 2】

であり； R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である配位子が提供される。

【0 0 3 3】

本発明の第 3 の態様では、本発明は、それぞれ第 2 の態様及び第 1 の態様によるか又は他の態様で本明細書中に定義された配位子、錯体及び触媒の調製方法及び。

本発明の第 4 の態様では、テトラアミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の不斉 N-置換の方法であって：

a) 任意選択で置換されたアルキレンを用いて対称性の配位子の配位圏のアミノ基を保護するステップと；

b) ステップ (a) の生成物の保護されたアミノ基のうち 1 つ以上を、置換基を用いて不斉 N-置換するステップと
を含む方法が提供される。

【0 0 3 4】

本発明の第 5 の態様では、任意選択で連鎖移動剤の存在下における、第 1 の態様による触媒の存在下での (i) 二酸化炭素のエポキシドとの、(ii) 無水物及びエポキシドの、及び／又は (iii) ラクチド及び／又はラクトンの反応のための方法が提供される。

【0 0 3 5】

本発明の第 6 の態様は、本発明の第 5 の態様の方法の生成物を提供する。

定義

本発明のためには、アリファティック（脂肪族）基とは、炭化水素部分であって、直鎖であってもよいし分岐していてもよく、かつ完全に飽和していてもよい又は 1 つ以上の不飽和の構成単位を含有してもよく、ただし芳香族ではない、炭化水素部分である。用語「不飽和」は、二重結合及び／又は三重結合を 1 個以上有している部分を意味する。従って、用語「アリファティック」は、アルキル、アルケニル又はアルキニル基、及びこれらの組み合わせを包含するように意図される。アリファティック基は、好ましくは C_{1-20} アリファティック基、すなわち 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 又は 20 個の炭素原子を備えたアリファティック基である。好ましくは、アリファティック基は C_{1-15} アリファティック、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは C_{1-12} アリファティック、より好ましくは C_{1-10} アリファティック、さらにより好ましくは C_{1-8} アリファティック、例えば C_{1-6} アリファティック基である。

【0036】

アルキル基は、好ましくは「 C_{1-20} アルキル基」、すなわち1~20個の炭素を備えた直鎖又は分岐鎖であるアルキル基である。したがって、このアルキル基は1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19又は20個の炭素原子を有する。好ましくは、アルキル基は C_{1-15} アルキル、好ましくは C_{1-12} アルキル、より好ましくは C_{1-10} アルキル、さらにより好ましくは C_{1-8} アルキル、さらにより好ましくは C_{1-6} アルキル基である。具体的には、「 C_{1-20} アルキル基」の例には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1-エチルブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基などが挙げられる。

【0037】

アルケニル基及びアルキニル基はそれぞれ、好ましくは「 C_{2-20} アルケニル」及び「 C_{2-20} アルキニル」、より好ましくは「 C_{2-15} アルケニル」及び「 C_{2-15} アルキニル」、さらにより好ましくは「 C_{2-12} アルケニル」及び「 C_{2-12} アルキニル」、さらにより好ましくは「 C_{2-10} アルケニル」及び「 C_{2-10} アルキニル」、さらにより好ましくは「 C_{2-8} アルケニル」及び「 C_{2-8} アルキニル」、最も好ましくは「 C_{2-6} アルケニル」及び「 C_{2-6} アルキニル」基である。アルケン及びアルキンは相応に理解されるはずである。

【0038】

ヘテロアリファティック基は、上述のようなアリファティック基であってさらに1つ以上のヘテロ原子を含有するものである。したがってヘテロアリファティック基は、好ましくは2~21個の原子、好ましくは2~16個の原子、より好ましくは2~13個の原子、より好ましくは2~11個の原子、より好ましくは2~9個の原子、さらにより好ましくは2~7個の原子を含有し、少なくとも1個の原子は炭素原子である。特に好ましいヘテロ原子は、O、S、N、P及びSiから選択される。ヘテロアリファティック基が2つ以上のヘテロ原子を有する場合、そのヘテロ原子は同じであってもよいし異なってもよい。

【0039】

アリサイクリック（脂環）基は、3~20個の炭素原子を有する飽和又は部分的に不飽和の環状の脂肪族の単環式又は多環式の（縮合型、架橋型、及びスピロ縮合型を含む）環系、すなわち3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19又は20個の炭素原子を備えたサイクリック基である。好ましくは、アリサイクリック基は、3~15個、より好ましくは3~12個、さらにより好ましくは3~10個、さらに好ましくは3~8個、さらにより好ましくは3~6個の炭素原子を有する。用語「アリサイクリック」は、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基を包含する。アリサイクリック基は、1つ以上の連結性又は非連結性のアルキル置換基を有しているアリサイクリック環、例えば-CH₂-シクロヘキシルを含む場合もあることが認識されよう。具体的には、 C_{3-20} シクロアルキル基の例には、シクロブ

【 0 0 4 0 】

【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 2 】

【 0 0 4 3 】

【 0 0 4 4 】

【 0 0 4 5 】

ハロアルキル基は、好ましくは「C₁₋₂₀ハロアルキル基」、より好ましくは「C₁₋₁₅ハロアルキル基」、より好ましくは「C₁₋₁₂ハロアルキル基」、より好ましくは「C₁₋₁₀ハロアルキル基」、さらにより好ましくは「C₁₋₈ハロアルキル基」、さらにより好ましくは「C₁₋₆ハロアルキル基」であって、それぞれ、少なくとも1個のハロゲン原子、好ましくは1、2又は3個のハロゲン原子で置換された上述のようなC₁₋₂₀アルキル、C₁₋₁₅アルキル、C₁₋₁₂アルキル、C₁₋₁₀アルキル、C

1 - 8 アルキル、又は C_{1-6} アルキル基である。具体的には、「 C_{1-20} ハロアルキル基」の例には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基などが挙げられる。

【0046】

アルコキシ基は、好ましくは「 C_{1-20} アルコキシ基」、より好ましくは「 C_{1-15} アルコキシ基」、より好ましくは「 C_{1-12} アルコキシ基」、より好ましくは「 C_{1-10} アルコキシ基」、さらにより好ましくは「 C_{1-8} アルコキシ基」、さらにより好ましくは「 C_{1-6} アルコキシ基」であり、かつそれぞれ、先に定義された C_{1-20} アルキル、 C_{1-15} アルキル、 C_{1-12} アルキル、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-8} アルキル、又は C_{1-6} アルキル基に結合したオキシ基である。具体的には、「 C_{1-20} アルコキシ基」の例には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、イソペンチロキシ基、*sec*-ペンチロキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-エイコシルオキシ基、1, 1-ジメチルプロポキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、2, 2-ジメチルプロポキシ基、2-メチルブトキシ基、1-エチル-2-メチルプロポキシ基、1, 1, 2-トリメチルプロポキシ基、1, 1-ジメチルブトキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基などが挙げられる。

【0047】

アリールオキシ基は、好ましくは「 C_{5-20} アリールオキシ基」、より好ましくは「 C_{6-12} アリールオキシ基」、さらにより好ましくは「 C_{6-10} アリールオキシ基」であり、かつ、それぞれ先に定義された C_{5-20} アリール、 C_{6-12} アリール、又は C_{6-10} アリール基に結合したオキシ基である。

【0048】

アルキルチオ基は、好ましくは「 C_{1-20} アルキルチオ基」、より好ましくは「 C_{1-15} アルキルチオ基」、より好ましくは「 C_{1-12} アルキルチオ基」、より好ましくは「 C_{1-10} アルキルチオ基」、さらにより好ましくは「 C_{1-8} アルキルチオ基」、さらにより好ましくは「 C_{1-6} アルキルチオ基」であり、かつ、それぞれ先に定義された C_{1-20} アルキル、 C_{1-15} アルキル、 C_{1-12} アルキル、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-8} アルキル、又は C_{1-6} アルキル基に結合したチオ（-S-）基である。

【0049】

アリールチオ基は、好ましくは「 C_{5-20} アリールチオ基」、より好ましくは「 C_{6-12} アリールチオ基」、さらにより好ましくは「 C_{6-10} アリールチオ基」であり、かつ、それぞれ先に定義された C_{5-20} アリール、 C_{6-12} アリール、又は C_{6-10} アリール基に結合したチオ（-S-）基である。

【0050】

アルキルアリール基は、好ましくは「 C_{6-12} アリール C_{1-20} アルキル基」、より好ましくは「 C_{6-12} アリール C_{1-16} アルキル基」、さらにより好ましくは「 C_{6-12} アリール C_{1-6} アルキル基」であって、かつ上記に定義されるようなアルキル基に任意の位置で結合した上記に定義されるようなアリール基である。分子へのアルキルアリール基の付着点はアルキル部分を介するとよく、よって好ましくはアルキルアリール基は $-CH_2-Ph$ 又は $-CH_2CH_2-Ph$ である。アルキルアリール基は「アラルキル」と呼ぶこともできる。

【0051】

シリル基は、好ましくは基 $-Si(R_s)_3$ であって、 R_s はそれぞれ独立に、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_s はそれぞれ独立に、非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_s はそれぞれ、メチル、エチル又はプロピルから選択されたアルキル基である。

【0052】

シリルエーテル基は、好ましくは基 $OSi(R_6)_3$ であって、 R_6 はそれぞれ独立に、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_6 はそれぞれ独立に、非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールであることが可能である。好ましくは、 R_6 はそれぞれ、任意選択で置換されたフェニル、又は任意選択で置換された、メチル、エチル、プロピル若しくはブチル（ n -ブチル若しくはtert-ブチル（第三級ブチル）など）から選択されたアルキル基である。典型的なシリルエーテル基には、 $OSi(Me)_3$ 、 $OSi(Et)_3$ 、 $OSi(Ph)_3$ 、 $OSi(Me)_2$ （第三級ブチル）、 OSi （第三級ブチル） $_3$ 及び $OSi(Ph)_2$ （第三級ブチル）が挙げられる。

【0053】

ニトリル基（シアノ基とも呼ばれる）は CN 基である。

イミン基は、基 $-C(R)NR$ 、好ましくは基 $-CHNR_7$ であって R_7 が上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であるものである。ある実施形態では、 R_7 は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_7 はメチル、エチル又はプロピルから選択されたアルキル基である。

【0054】

アセチリド基は三重結合 $-C\equiv C-R_9$ を含有し、好ましくは R_9 は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。本発明のためには、 R_9 がアルキルである場合、三重結合はアルキル鎖に沿って任意の位置に存在することができる。ある実施形態では、 R_9 は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_9 はメチル、エチル、プロピル又はフェニルである。

【0055】

アミノ基は、好ましくは $-NH_2$ 、 $-NHR_{10}$ 又は $-N(R_{10})_2$ であって、前記式中、 R_{10} は上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、シリル基、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。アミノ基が $N(R_{10})_2$ である場合に R_{10} 基はそれぞれ同じであっても異なってもよいことは認識されるであろう。ある実施形態では、 R_{10} はそれぞれ独立に、非置換のアリファティック、アリサイクリック、シリル又はアリールである。好ましくは、 R_{10} はメチル、エチル、プロピル、 $SiMe_3$ 又はフェニルである。

【0056】

アミド基は、好ましくは、 $-NR_{11}C(O)-$ 又は $-C(O)-NR_{11}-$ であって、前記式中、 R_{11} は水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{11} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{11} は水素、メチル、エチル、プロピル又はフェニルである。アミド基は、水素、アリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基を末端としてもよい。

10

20

30

40

50

【0057】

エステル基は、好ましくは、 $-OC(O)R_{12}$ 又は $-C(O)OR_{12}$ であって、前記式中、 R_{12} は水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{12} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{12} は水素、メチル、エチル、プロピル又はフェニルである。エステル基は、水素、アリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基を終端としてもよい。

【0058】

スルホキシドは好ましくは $-S(O)R_{13}$ であり、かつスルホニル基は好ましくは $-S(O)_2R_{13}$ であって、前記式中、 R_{13} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{13} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{13} は水素、メチル、エチル、プロピル又はフェニルである。

【0059】

カルボキシラート基は好ましくは $-OC(O)R_{14}$ であって、前記式中、 R_{14} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{14} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{14} は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル（例えば *n*-ブチル、イソブチル若しくは *tert*-ブチル）、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、トリフルオロメチル又はアダマンチルである。

【0060】

-アルキル $C(O)OR_{19}$ 又は -アルキル $C(O)R_{19}$ 基において、 R_{19} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{19} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{19} は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル（例えば *n*-ブチル、イソブチル若しくは *tert*-ブチル）、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、トリフルオロメチル又はアダマンチルである。

【0061】

アセトアミドは好ましくは $MeC(O)N(R_{15})_2$ であって、前記式中、 R_{15} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{15} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{15} は、水素、メチル、エチル、プロピル又はフェニルである。

【0062】

ホスフィナート基は好ましくは基 $-OP(O)(R_{16})_2$ 又は $-P(O)(OR_{16})_2$ であって、前記式中、 R_{16} はそれぞれ独立に、水素、又は上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリール基から選択される。ある実施形態では、 R_{16} は、任意選択でアリファティック、アリサイクリック、アリール又は C_{1-6} アルコキシによって置換されたアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R

10

20

30

40

50

R_{16} は、任意選択で置換されたアリール又は C_{1-20} アルキル、より好ましくは任意選択で C_{1-6} アルコキシ（好ましくはメトキシ）によって置換されたフェニル、又は非置換の C_{1-20} アルキル（ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、ステアシルなど）である。

【0063】

スルフィナート基は好ましくは $-OSOR_{17}$ であって、前記式中、 R_{17} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、ハロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{17} は非置換のアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{17} は水素、メチル、エチル、プロピル又はフェニルである。

10

【0064】

カルボナート基は好ましくは $OC(O)OR_{18}$ であって、前記式中、 R_{18} は、水素、上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基であることが可能である。ある実施形態では、 R_{18} は任意選択で置換されたアリファティック、アリサイクリック又はアリールである。好ましくは、 R_{18} は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル（例えば *n*-ブチル、イソブチル若しくは *tert*-ブチル）、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、トリフルオロメチル、シクロヘキシル、ベンジル又はアダマンチルである。

20

【0065】

上記の基のうちいずれかがルイス塩基 G の中に存在する場合、1つ以上の追加の R 基が価数を満たすために適宜存在しうことは認識されるであろう。例えば、アミノ基に関しては、追加の R 基が存在して $RNHR_{10}$ を生じる場合があり、前記式中、 R は、水素、任意選択で置換された上記に定義されるようなアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリール基である。好ましくは、 R は、水素、又はアリファティック、アリサイクリック若しくはアリールである。

30

【0066】

上記の定義においてどこで言及されたいずれのアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、ハロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルアリール、シリル、シリルエーテル、エステル、スルホキシド、スルホニル、カルボキシラート、カルボナート、イミン、アセチリド、アミノ、ホスフィナート、スルホナート又はアミド基も、任意選択で、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、カルボキシラート、カルボナート、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロアリールオキシ、アルキルアリール、アミノ、アミド、イミン、ニトリル、シリル、シリルエーテル、エステル、スルホキシド、スルホニル、アセチリド、ホスフィナート、スルホナート又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリール基（例えば、任意選択でハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、カルボナート、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アミノ、イミン、ニトリル、シリル、スルホキシド、スルホニル、ホスフィナート、スルホナート若しくはアセチリドによって置換されたもの）によって置換されうる。

40

【0067】

式 (I) では基 X 及び G は単一の M_1 又は M_2 金属中心に関連付けられているとして例証されているが、1又は複数の X 及び G 基が M_1 金属中心と M_2 金属中心との間を架橋してもよいことは認識されるであろう。

50

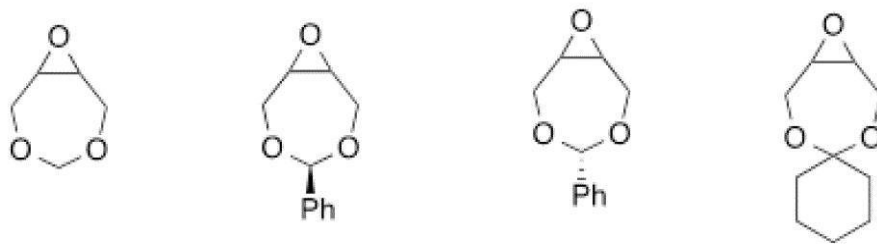
【0068】

本発明のためには、エポキシド基質は限定されない。したがって、エポキシドという用語はエポキシド部分を含む任意の化合物に関する。本発明において使用されうるエポキシドの例には、限定するものではないが、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換されたシクロヘキセンオキシド（例えばリモネンオキシド、 $C_{10}H_{16}O$ 若しくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $C_{11}H_{22}O$)、アルキレンオキシド（例えばエチレンオキシド及び置換されたエチレンオキシド）又は置換若しくは非置換のオキシラン（例えばオキシラン、エピクロロヒドリン、2-(2-メトキシエトキシ)メチルオキシラン(MEMO)、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME2MO)、2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME3MO)、1,2-エポキシブタン、グリシジルエーテル)、ビニル-シクロヘキセンオキシド、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、1,2-及び2,3-エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、2,3-エポキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、並びに官能性3,5-ジオキサエポキシドが挙げられる。官能性3,5-ジオキサエポキシドの例には、

10

【0069】

【化13】



20

【0070】

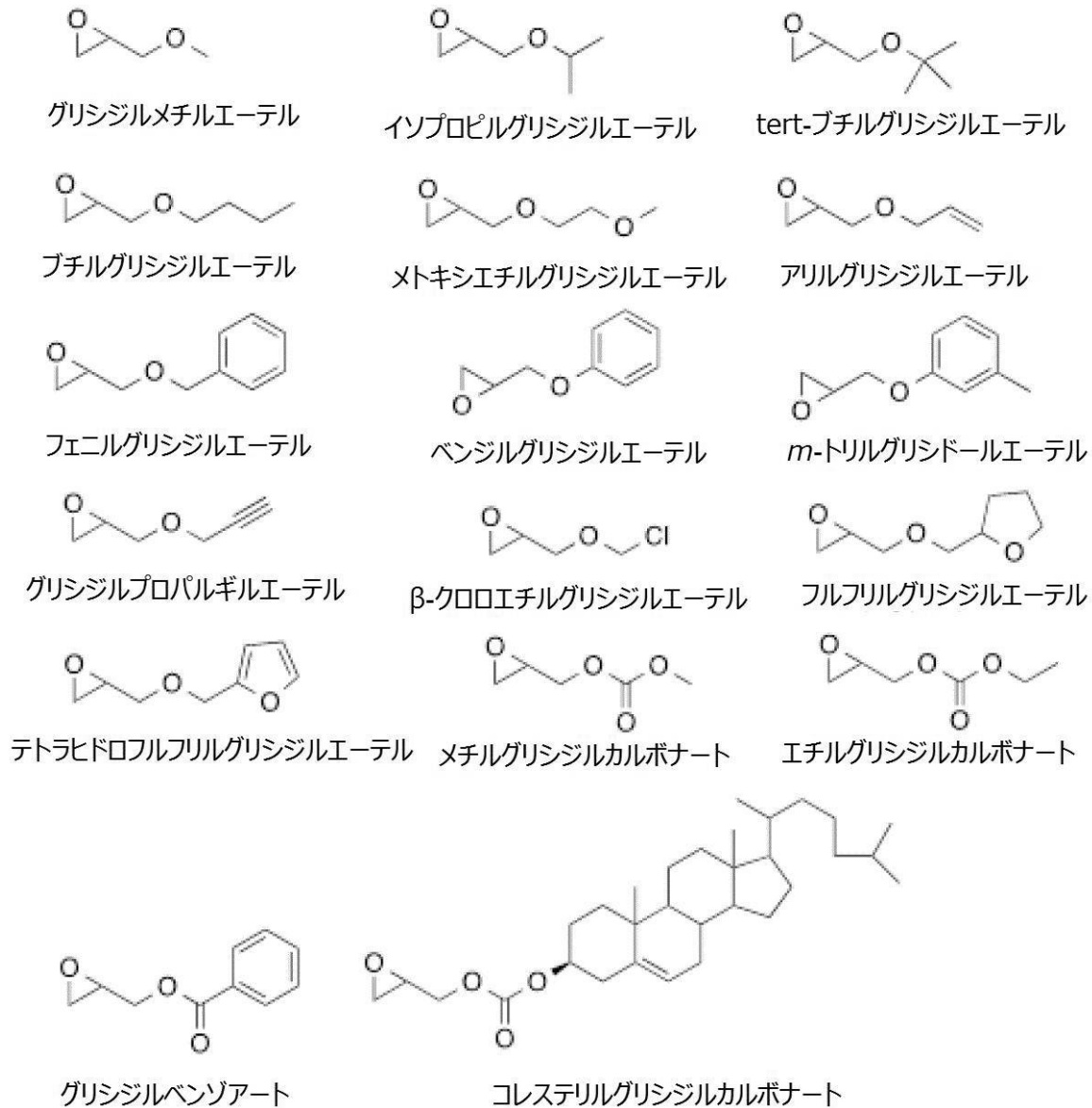
が挙げられる。

エポキシド部分は、グリシジルエーテル、グリシジルエステル又はグリシジルカルボナートであってよい。グリシジルエーテル、グリシジルエステル及びグリシジルカルボナートの例には、

30

【0071】

【化 1 4】



【0072】

が挙げられる。

エポキシド基質は2つ以上のエポキシド部分を含有しうる、すなわちエポキシド基質はビスエポキシド、トリスエポキシド、又はマルチエポキシドを含有する部分であってよい。2つ以上のエポキシド部分を備えた化合物の例には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及び3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラートが挙げられる。2つ以上のエポキシド部分を有する1つ以上の化合物が存在する状態で行われる反応が、結果として生じるポリマーに架橋をもたらしうることは理解されるであろう。

【0073】

当業者であれば、エポキシドを「地球に優しい (green)」又は再生可能な資源から得ることが可能であることを認識するであろう。エポキシドは、標準的な酸化化学作用を使用して得られた (ポリ) 不飽和化合物、例えば脂肪酸及び／又はテルペンのに由来する化合物から得られうる。

【0074】

エポキシド部分は、-OH部分、又は保護された-OH部分を含有しうる。-OH部分は任意の適切な保護基によって保護されうる。適切な保護基には、メチル又はその他のア

10

20

30

40

50

ルキル基、ベンジル、アリル、tert-ブチル、テトラヒドロピラニル (THP)、メトキシメチル (MOM)、アセチル (C(O)アルキル)、ベンゾリル (benzoyl) (C(O)Ph)、ジメトキシトリチル (DMT)、メトキシエトキシメチル (MEM)、p-メトキシベンジル (PMB)、トリチル、シリル (例えばトリメチルシリル (TMS)、tert-ブチルジメチルシリル (TBDMS)、tert-ブチルジフェニルシリル (TBDPS)、トリイソプロピルシリルオキシメチル (TOM)、及びトリイソプロピルシリル (TIPS))、(4-メトキシフェニル)ジフェニルメチル (MMT)、テトラヒドロフラン (THF)、並びにテトラヒドロピラニル (THP) が挙げられる。

【0075】

エポキシドは、好ましくは少なくとも98%、より好ましくは>99%の純度を有する。

用語「エポキシド」は1つ以上のエポキシドを包含するように意図されることは理解されるであろう。換言すれば、用語「エポキシド」は、単一のエポキシド、又は2つ以上の異なるエポキシドの混合物を指す。例えば、エポキシド基質は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物、シクロヘキセンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物、エチレンオキシドとシクロヘキセンオキシドとの混合物、又はエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びシクロヘキセンオキシドの混合物であってよい。

【0076】

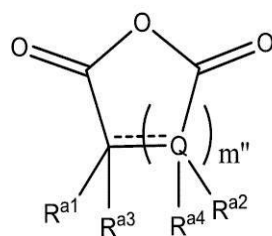
当業者はさらに、本発明の第2の態様のエポキシドの代わりに、また本発明の第2の態様のエポキシドに加えて、置換及び非置換のオキセタンが使用されうること了解するであろう。適切なオキセタンには、非置換又は置換オキセタン (好ましくは、3位においてハロゲン、アルキル (非置換又は-OH若しくはハロゲンによって置換されたもの)、アミノ、ヒドロキシル、アリール (例えばフェニル)、アルキルアリール (例えばベンジル) によって置換されたもの) が挙げられる。典型的なオキセタンには、オキセタン、3-エチル-3-オキセタンメタノール、オキセタン-3-メタノール、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチルオキセタン、3-エチルオキセタンなどが含まれる。

【0077】

無水物という用語は、環系の中に無水物部分を含む任意の化合物 (すなわち環状無水物) に関する。好ましくは、本発明において有用な無水物類は下式：

【0078】

【化15】



【0079】

を有する。前記式中、 m'' は1、2、3、4、5、又は6 (好ましくは1又は2) であり、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 及び R^{a4} はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、アルコキシ、アリーロキシ、ヘテロアリーロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミン、ニトリル、アセチリド、カルボキシラート、若しくは任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアルキルヘテロアリールから選択されるか；又は、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 及び R^{a4} のうち2つ以上が、共に合わさって、飽和しているか部分的に飽和しているか若しくは不飽和の、任意選択で置換された、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含有する3~12員環系を形成することができるか、若しくは共に合わさって二重結合を形成することができる。Qはそれぞれ独立に、C、O、N又はS、好ましくはCであり、ここでQの価数に応じて、 R^{a3} 及び R^{a4} は存在

するか又は存在しないかのどちらかであり、かつ

【0080】

【化16】

=====

【0081】

は

【0082】

【化17】

=====

【0083】

又は

【0084】

【化18】

=====

【0085】

のいずれかであってよい。QがCである場合、

【0086】

【化19】

=====

【0087】

は

【0088】

【化20】

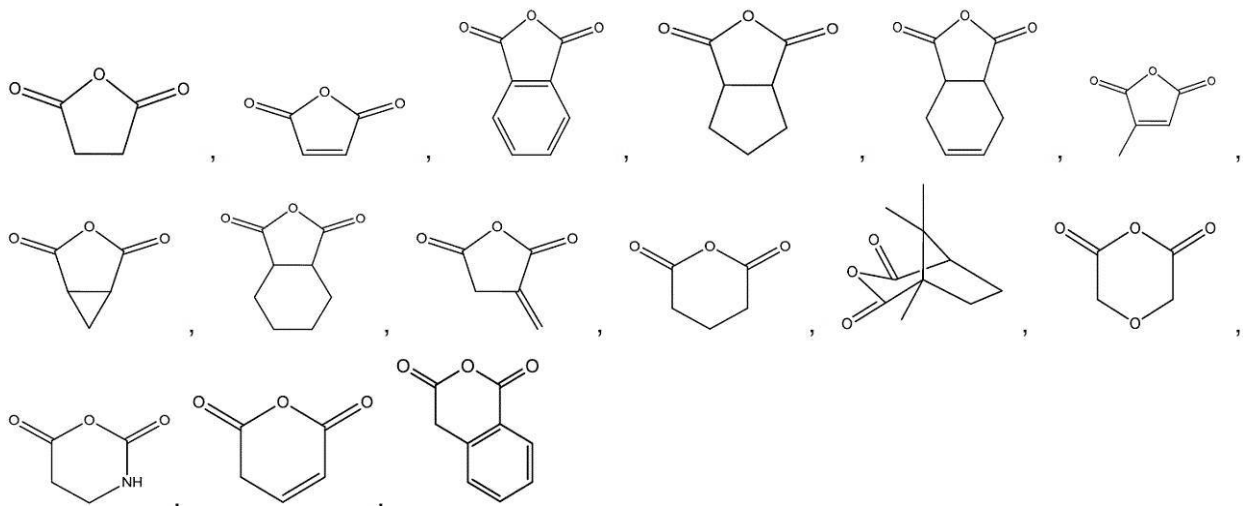
=====

【0089】

であり、 R^{a3} 及び R^{a4} （又は隣接した炭素原子上の2つの R^{a4} ）は存在しないということが理解されるであろう。当業者は、無水物類が「地球に優しい（green）」又は再生可能な資源から入手されうること認識するであろう。好ましい無水物類は以下

【0090】

【化21】



10

20

30

40

50

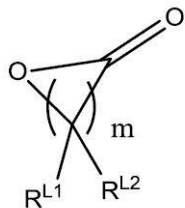
【0091】

に提示されている。

ラクトンという用語は、環の中に—C(O)—O—部分を含む任意の環式化合物に関する。好ましくは、本発明において有用なラクトンは下式：

【0092】

【化22】



10

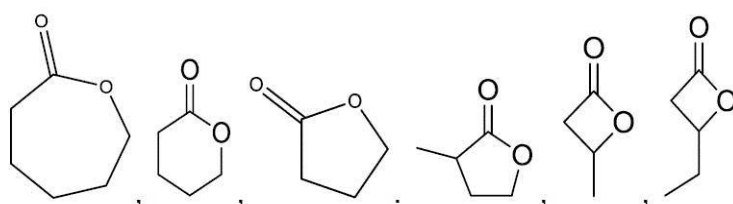
【0093】

を有する。前記式中、mは1～20（例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19又は20）、好ましくは2、4、又は5であり；かつ、R^{L1}及びR^{L2}は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、アルコキシ、アリーールオキシ、ヘテロアリーールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミン、ニトリル、アセチリド、カルボキシラート、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリーール、ヘテロアリーール、アルキルアリーール若しくはアルキルヘテロアリーールから選択される。R^{L1}及びR^{L2}のうち2つ以上が、共に合わさって、飽和しているか部分的に飽和しているか若しくは不飽和の、任意選択で置換された、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含有する3～12員環系を形成することができる。mが2以上であるとき、各炭素原子上のR^{L1}及びR^{L2}は同じであってもよいし異なってもよい。好ましくは、R^{L1}及びR^{L2}は水素又はアルキルから選択される。好ましくは、ラクトンは以下の構造：

20

【0094】

【化23】



30

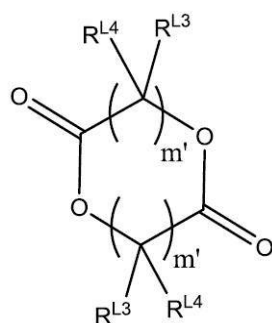
【0095】

を有する。

ラクチドという用語は2個のエステル基を含有する環式化合物である。好ましくは、本発明において有用なラクチドは下式：

【0096】

【化24】



50

【0097】

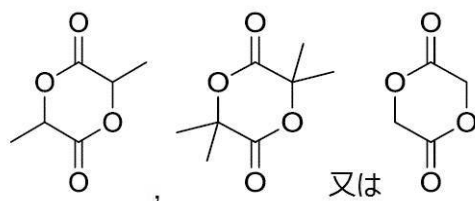
を有する。前記式中、 m' は、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10（好ましくは1又は2、より好ましくは1）であり、かつ R^{L3} 及び R^{L4} は独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミン、ニトリル、アセチリド、カルボキシラート、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアルキルヘテロアリールから選択される。 R^{L3} 及び R^{L4} のうち2つ以上が、共に合わさって、飽和しているか部分的に飽和しているか若しくは不飽和の、任意選択で置換された、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含有する3～12員環系を形成することができる。 m' が2以上である場合、各炭素原子上の R^{L3} 及び R^{L4} は同じであっても異なってもよいし、又は、隣接した炭素原子上の1つ以上の R^{L3} 及び R^{L4} が存在しないことにより二重若しくは三重結合を形成することも可能である。化合物が $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ で表される2つの部分を有すると同時に、両部分が同一になることが認識されるであろう。好ましくは、 m' は1であり、 R^{L4} はHであり、かつ R^{L3} はH、ヒドロキシル又は C_{1-6} アルキル、好ましくはメチルである。 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ によって表される部分の立体化学的構造は、同一であることも可能であるし（例えばRR-ラクチド又はSS-ラクチド）、異なっていることも可能である（例えばメソラクチド）。ラクチドはラセミ混合物であってもよいし、光学的に純粋な異性体であってもよい。好ましくは、ラクチドは下式：

10

20

【0098】

【化25】



【0099】

を有する。

30

本明細書中で使用される用語「ラクトン及び／又はラクチド」は、ラクトン、ラクチド、及びラクトンとラクチドとの組み合わせを包含する。好ましくは、用語「ラクトン及び／又はラクチド」はラクトン又はラクチドを意味する。

【0100】

基 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 、 R^{L1} 、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} の好ましい任意選択の置換基には、ハロゲン、ニトロ、ヒドロキシル、非置換のアリファティック、非置換のヘテロアリファティック、非置換のアリール、非置換のヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミン、ニトリル、アセチリド、及びカルボキシラートが挙げられる。

【発明を実施するための形態】

40

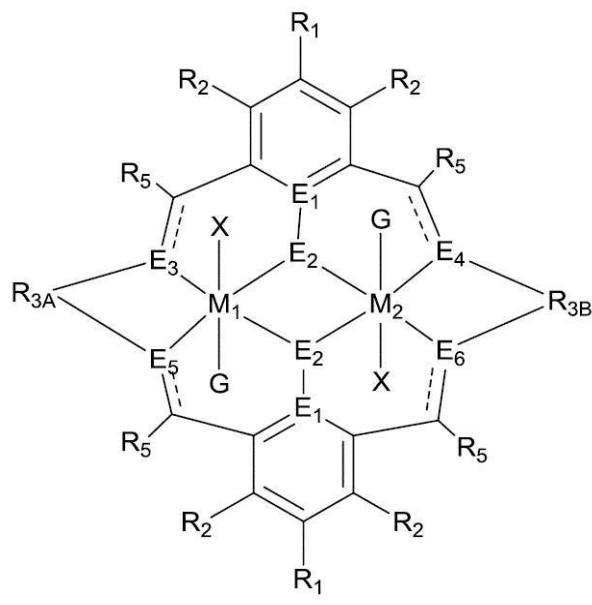
【0101】

詳細な説明

本発明の第1の態様では、式(I)：

【0102】

【化 2 6】



10

【0103】

の触媒であって、前記式中、

20

M_1 及び M_2 は独立に、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ti(II)$ 、 $V(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Mn(III)-X$ 、 $Fe(III)-X$ 、 $Ca(II)$ 、 $Ge(II)$ 、 $Al(III)-X$ 、 $Ti(III)-X$ 、 $V(III)-X$ 、 $Ge(IV)-(X)_2$ 又は $Ti(IV)-(X)_2$ から選択され；

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

30

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

40

E_1 はCであり、 E_2 はO、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOであり；

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

【0104】

【化 2 7】

=====

【0105】

50

は

【0106】

【化28】

=====

【0107】

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

【0108】

【化29】

=====

【0109】

は

【0110】

【化30】

=====

【0111】

であり； R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

X は独立に、 $OC(O)R^X$ 、 OSO_2R^X 、 $OSOR^X$ 、 $OSO(R^X)_2$ 、 $S(O)R^X$ 、 OR^X 、ホスフィナート、ハライド、ニトラート、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、アミド又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリールから選択され；

R^X は独立に、水素、又は任意選択で置換されたアリファティック、ハロアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、アルキルアリール若しくはヘテロアリールであり；かつ

G は存在しないか、又は独立に中性若しくは陰イオン性のルイス塩基であるドナー配位子から選択され；

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である触媒が提供される。

【0112】

好ましくは、基 R_1 及び R_2 はそれぞれ同じであってもよいし異なってもよい。好ましくは、 R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択される。好ましくは、 R_2 はそれぞれ同じである。好ましくは、 R_2 はそれぞれ同じであり、かつ水素である。

【0113】

さらにより好ましくは、 R_2 は水素であり、かつ R_1 は独立に、水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、例えば水素、 C_{1-6} アルキル（例えばハロアルキル）、アルコキシ、アリール、ハライド、ニトロ、スルホニル、シリル及びアルキルチオ、例えば第三級ブチル、イソプロピル、メチル、メチルオキシ、水素、ニトロ、ジメ

10

20

30

40

50

チルスルホキシド、トリアルキルシリルであって例えばトリエチルシリル、シリルエーテル、ハロゲン又はフェニルから選択される。最も好ましくは、 R_1 は第三級ブチルであり、 R_2 は水素である。

【0114】

R_1 はそれぞれ同じであっても異なってもよく、かつ R_1 及び R_2 は同じであっても異なってもよい。好ましくは、 R_1 はそれぞれ同じである。好ましくは、 R_1 はそれぞれ同じであり、かつ R_2 はそれぞれ同じであり、かつ R_1 は R_2 とは異なっている。当業者であれば、 R_1 がそれぞれ異なる場合、このことにより触媒の不斉性が増すことを認識するであろう。

【0115】

基 R_{3A} 及び R_{3B} は、二置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、ヘテロアルケニル若しくはヘテロアルキニル基であって任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基により中断されうるものであることも可能であるし、又は式(I)の触媒中の2つの窒素中心の間の架橋基として働く二置換のアリール若しくはシクロアルキル基であってもよい。よって、 R_{3A} 又は R_{3B} がジメチルプロピレンのようなアルキレン基である場合、 R_{3A} 又は R_{3B} 基は構造 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ を有する。したがって上記に提示されたアルキル、アリール、シクロアルキルなどの基の定義はさらにそれぞれ、 R_{3A} 又は R_{3B} について提示されたアルキレン、アリーレン、シクロアルキレンなどの基にも関し、かつ任意選択で置換されていてもよい。 R_{3A} 及び R_{3B} についての典型的な選択肢には、エチレン、2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-フルオロプロピレン、プロピレン、ブチレン、フェニレン、シクロヘキシレン又はビフェニレン、より好ましくは2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-フルオロプロピレン、プロピレン、シクロヘキシレン又はフェニレンが挙げられる。 R_{3A} 又は R_{3B} がシクロヘキシレンである場合、それはラセミ体、RR体又はSS体となりうる。好ましくは、 R_{3A} 又は R_{3B} は、エチレン、プロピレン、置換されたプロピレン、例えば2, 2-ジ(アルキル)プロピレン、フェニレン、又はシクロヘキシレンから選択され、より好ましくは R_{3A} 又は R_{3B} は2, 2-ジ(メチル)プロピレンである。

【0116】

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 がそれぞれ同じである場合、 R_{3A} は R_{3B} とは異なっている。 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つが、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 の残りのものとは異なっている場合、 R_{3A} は R_{3B} と同じであることも R_{3B} とは異なっていることも可能であることも、認識されるであろう。

【0117】

好ましくは、 R_{3A} が R_{3B} とは異なる場合、 R_{3A} は、任意選択で置換されたアルキレン(例えば任意選択で置換されたプロピレン、例えば2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-フルオロプロピレン若しくはプロピレン)、又は任意選択で置換されたシクロアルキレン(例えばシクロヘキシレン)であることが可能であり、かつ R_{3B} は、任意選択で置換されたアリーレン(例えばフェニレン若しくはビフェニレン)、又は任意選択で置換されたアルキレン(例えば、任意選択で置換されたプロピレン、例えば2, 2-ジメチルプロピレン、2, 2-フルオロプロピレン、エチレン若しくはプロピレン)であることが可能である。

【0118】

第1の好ましい実施形態では、 R_{3A} は2, 2-ジメチルプロピレンであり、かつ R_{3B} はフェニレンである。

第2の好ましい実施形態では、 R_{3A} は式(I)の触媒中の2つの窒素中心の間の架橋基として働く二置換のシクロアルキレンであり、かつ R_{3B} は2, 2-ジメチルプロピレンである。

【0119】

第3の好ましい実施形態では、 R_{3A} は2, 2-ジメチルプロピレンであり、かつ R_{3B}

B はプロピレン又はエチレンである。

第4の好ましい実施形態では、 R_{3A} はプロピレンであり、かつ R_{3B} は2, 2-ジメチルプロピレンである。 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O又はSから選択される。当業者であれば、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

【0 1 2 0】

【化 3 1】

=====

【0 1 2 1】

10

は

【0 1 2 2】

【化 3 2】

=====

【0 1 2 3】

であることを理解するであろう。さらに、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがN、 R_4 、O又はSである場合、

【0 1 2 4】

【化 3 3】

20

=====

【0 1 2 5】

は

【0 1 2 6】

【化 3 4】

=====

【0 1 2 7】

であることも理解されよう。

30

R_{3A} 及び R_{3B} が同じである場合、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっている。

【0 1 2 8】

好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちの少なくとも1つが E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっている場合、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であり、ただし R_4 基のうち少なくとも1つは残りの R_4 基とは異なっている。

【0 1 2 9】

別例として、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっており、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちの少なくとも1つが NR_4 である場合、残りの E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 基のうちの少なくとも1つはN、O又はSから選択される。

40

【0 1 3 0】

R_{3A} が R_{3B} とは異なる場合、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ同じであってもよいし異なってもよいことは理解されるであろう。

好ましくは、 R_{3A} が R_{3B} とは異なる場合、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ同じである。 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 がそれぞれ同じである場合、好ましくは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であり、より好ましくは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はNHである。

【0 1 3 1】

E_3 及び E_5 は同じであってもよいこと、 E_3 及び E_4 は同じであってもよいこと、 E

50

E_4 及び E_6 は同じであってもよいこと、 E_4 及び E_5 は同じであってもよいこと、 E_5 及び E_6 は同じであってもよいこと、かつ／又は E_3 及び E_6 は同じであってもよいことが理解されるであろう。 E_3 及び E_5 は同じであり、かつ E_4 及び E_6 は同じであり、かつ E_3 及び E_5 は E_4 及び E_6 とは異なっていること、好ましくは E_3 及び E_5 は S 又は O でありかつ E_4 及び E_6 は N 又は NR_4 (例えば NH) であること、が好ましい。別例として、 E_3 及び E_4 は同じであることが可能であり、かつ E_5 及び E_6 は同じであることが可能であり、かつ E_3 及び E_4 は E_5 及び E_6 とは異なっており、好ましくは E_3 及び E_4 は S でありかつ E_5 及び E_6 は N 又は NR_4 (例えば NH) である。

【0132】

好ましくは、 R_4 はそれぞれ独立に、水素、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアルケニル、ヘテロアルキニル又はヘテロアリールから選択される。好ましくは、少なくとも1つの R_4 は水素である。少なくとも1つの R_4 は残りの R_4 基とは異なっているてもよい。 R_4 がそれぞれ同じである場合、 R_4 は好ましくは水素、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアルケニル、ヘテロアルキニル又はヘテロアリールから選択される。 R_4 についての典型的な選択肢には、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソプロピル、第三級ブチル、ベンジル、フェニル、 α -アルキル-C(O)-OR₁₉ (本明細書中上記に定義されるようなもの、例えばメチルプロパノアート)、式 α -アルキル-C $\equiv$ N のアルキルニトリル又は式 α -アルキル-C(O)-R₁₉ のアルキルケトン／アルデヒドが挙げられる。さらに典型的な選択肢はメチルピリジンである。

【0133】

好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であり、かつ R_4 基のうちの1つが異なっており、好ましくは E_4 が異なっている。より好ましくは、 R_4 基のうちの1つは任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択される。なおより好ましくは、 R_4 基のうちの1つは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又は本明細書中上記に定義されるような α -アルキル-C(O)-OR₁₉、例えばメチルプロパノアートから選択される。好ましくは、残りの R_4 基は水素である。

【0134】

好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であり、かつ R_4 基のうちの2つが異なっており、好ましくは E_3 及び E_5 が異なっているか又は E_4 及び E_5 が異なっている。より好ましくは、 R_4 基のうちの2つは任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択される。なおより好ましくは、 R_4 基のうちの2つは、メチル、エチル、プロピル、ブチル又は本明細書中上記に定義されるような α -アルキル-C(O)-OR₁₉、例えばメチルプロパノアートから選択される。好ましくは、残りの R_4 基は水素である。

【0135】

好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは NR_4 であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは N である。より好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは NH であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは N である。なおより好ましくは、 E_4 及び E_6 は NH でありかつ E_3 及び E_5 は N であるか、又は E_3 及び E_5 は NH でありかつ E_4 及び E_6 は N である。

【0136】

好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは S であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは NR_4 である。より好ましくは、 E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは S であり、かつ E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの2つは NH である。なおより好ましくは、 E_3 及び E_5 は S であり、かつ E_4 及び E_6 は NH である。

【0137】

好ましくは、 R_5 はそれぞれ独立に、水素、及び任意選択で置換されたアリファティック又はアリールから選択される。より好ましくは、 R_5 はそれぞれ独立に、水素、及び任

意選択で置換されたアルキル又はアリールから選択される。さらにより好ましくは、 R_5 はそれぞれ同じであり、かつ、水素、及び任意選択で置換されたアルキル又はアリールから選択される。典型的な R_5 基には、水素、メチル、エチル、フェニル及びトリフルオロメチル、好ましくは水素、メチル又はトリフルオロメチルが挙げられる。さらにより好ましくは、 R_5 はそれぞれ水素である。

【0138】

好ましくは、 E_1 はいずれも C であり、かつ E_2 はいずれも同じであって、O、S 又は NH から選択される。さらにより好ましくは、 E_1 はいずれも C であり、かつ E_2 はいずれも O である。

【0139】

X はそれぞれ独立に、 $OC(O)R^X$ 、 OSO_2R^X 、 $OS(O)R^X$ 、 $OSO(R^X)_2$ 、 $S(O)R^X$ 、 OR^X 、ホスフィナート、ハライド、ニトロ、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、アミド及び任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック（例えばシリル）、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリールから選択される。好ましくは、X はそれぞれ独立に、 $OC(O)R^X$ 、 OSO_2R^X 、 $OS(O)R^X$ 、 $OSO(R^X)_2$ 、 $S(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、ニトラート、ヒドロキシル、カルボナート、アミノ、ニトロ、アミド、アルキル（例えば、分岐アルキル）、ヘテロアルキル、（例えばシリル）、アリール又はヘテロアリールである。特に好ましい実施形態では、X はそれぞれ独立に、 $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X である。X がアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール又はヘテロアリールである場合のための好ましい任意選択の置換基には、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、アミノ、又は置換若しくは非置換のアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリールが挙げられる。X はそれぞれ同じであっても異なってもよく、好ましくは X はそれぞれ同じである。

【0140】

R^X は独立に、水素、又は任意選択で置換されたアリファティック、ハロアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、アルキルアリール若しくはヘテロアリールである。好ましくは、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールである。 R^X のための好ましい任意選択の置換基には、ハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、又は置換若しくは非置換のアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、若しくはヘテロアリール（例えば任意選択で置換されたアルキル、アリール、若しくはヘテロアリール）が挙げられる。

【0141】

X についての典型的な選択肢には、アセタート、トリフルオロアセチル、オクタノアート、カルボナート、2-エチルヘキサノアート、酪酸シクロヘキシル、ジメチルスルホン、エチル、メチル、メチルオキシ、イソプロピルオキシ、第三級ブチルオキシ、ハロゲン（例えばクロリド、ブロミド、イオジド、フルオリド）、ジイソプロピルアミド又はビス（トリメチルシリル）アミド、フェノキシ、n-ブチルオキシ、サリチラート、ジオクチルホスフィナート、ジフェニルホスフィナートなどが挙げられる。好ましくは X はアセタートである。

【0142】

M_1 及び M_2 は独立に、Zn (II)、Cr (III)、Cr (II)、Co (III)、Co (II)、Cu (II)、Ni (II)、Ni (III)、Mn (III)、Mn (II)、Mg (II)、Fe (II)、Fe (III)、Ca (II)、Ge (II)、Ti (II)、Al (III)、Ti (III)、V (II)、V (III)、Ge (IV) 又は Ti (IV) から選択される。好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、Zn (

10

20

30

40

50

I I)、Cr (I I I)、Co (I I)、Mn (I I)、Mg (I I)、Ni (I I)、Ni (I I I)、Fe (I I) 及び Fe (I I I) から選択され、さらにより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、Zn (I I)、Cr (I I I)、Co (I I)、Mn (I I)、Ni (I I)、Ni (I I I)、Mg (I I)、Fe (I I)、及び Fe (I I I) から選択され、さらにより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、Zn (I I)、Ni (I I)、Ni (I I I) 及び Mg (I I) から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、Ni (I I)、Ni (I I I)、又は Mg (I I) から選択される。好ましくは M_1 及び M_2 は同じである。最も好ましくは、 M_1 及び M_2 は同じであってかつ Ni (I I) 又は Mg (I I) である。

【0143】

M_1 又は M_2 が Cr (I I I)、Co (I I I)、Mn (I I I)、Ni (I I I) 又は Fe (I I I) である場合、式 (I) の触媒は金属中心に対して配位される追加の X 基を含有することになり、X は上記に定義された通りであることは認識されるであろう。さらに、 M_1 又は M_2 が Ge (I V) 又は Ti (I V) である場合、式 (I I I) の触媒は金属中心に対して配位される 2 つの追加の X 基を含有することになり、X は上記に定義された通りであることも認識されるであろう。 M_1 又は M_2 が Ge (I V) 又は Ti (I V) である場合、G は両方とも存在しなくてよいことが了解されるであろう。

【0144】

G が不在でない場合、G は孤立電子対を供与することができる基（すなわちルイス塩基）である。G は窒素を含有するルイス塩基であってよい。G はそれぞれ、中性であってもよいし陰性に荷電していてもよい。G が陰性に荷電している場合、1 つ以上の陽性のカウンターイオンが、錯体の電荷の平衡を保つために必要とされることになろう。適切な陽性のカウンターイオンには、第 1 族の金属イオン (Na^+ 、 K^+ など)、第 2 族の金属イオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} など)、イミダゾリウムイオン、陽性に荷電した任意選択で置換されたヘテロアリール、ヘテロアリファティック又はヘテロアリサイクリック基、アンモニウムイオン（すなわち $N(R^{1,2})_4^+$ ）、イミニウムイオン（すなわち $(R^{1,2})_2C=N(R^{1,2})_2^+$ 、例えばビス（トリフェニルホスフィン）イミニウムイオン）又はホスホニウムイオン ($P(R^{1,2})_4^+$) が含まれ、前記式中、 $R^{1,2}$ はそれぞれ独立に、水素、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール若しくはヘテロアリールから選択される。典型的なカウンターイオンには、 $[H-B]^+$ であって、前記式中、B はトリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン及び 7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エンから選択されるものが挙げられる。

【0145】

好ましくは G は独立に、任意選択で置換されたヘテロアリファティック基、任意選択で置換されたヘテロアリサイクリック基、任意選択で置換されたヘテロアリール基、ハライド、ヒドロキシド、ヒドリド、カルボキシラート及び水から選択される。より好ましくは、G は独立に、水、アルコール（例えばメタノール）、置換又は非置換のヘテロアリール（イミダゾール、メチルイミダゾール（例えば N-メチルイミダゾール）、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、ピラゾールなど）、エーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、環状エーテルなど）、チオエーテル、カルベン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、置換又は非置換のヘテロアリサイクリック（モルホリン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンなど）、アミン、アルキルアミノトリメチルアミン、トリエチルアミンなど）、アセトニトリル、エステル（酢酸エチルなど）、アセトアミド（ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、カルボキシラート、ヒドロキシド、ヒドリド、ハライド、ニトラート、スルホナートなどから選択される。G の一方又は両方の実例は独立に、任意選択で置換されたヘテロアリール、任意選択で置換されたヘテロアリファティック、任意選択で置換されたヘテロアリサイクリック、ハライド、ヒドロキシド、ヒドリド、エーテル、チオエーテル、カルベン

10

20

30

40

50

、ホスフィン、ホスフィンオキシド、アミン、アルキルアミン、アセトニトリル、エステル、アセトアミド、スルホキシド、カルボキシラート、ニトラート又はスルホナートから選択されることが可能であることは認識されるであろう。Gは、ハライド；ヒドロキシド；ヒドリド；水；ヘテロアリール、ヘテロアリサイクリック又はカルボキシラート基であって任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたもの、であってよい。好ましくは、Gは独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル（例えばメチル、エチルなど）、アルケニル、アルキニル、アルコキシ（好ましくはメトキシ）、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリール、から選択される。Gの一方又は両方の実例は陰性に荷電していてもよいことは理解されるであろう（例えばハライド）。好ましくは、Gの一方又は両方の実例は任意選択で置換されたヘテロアリールである。典型的なG基には、クロリド、ブロミド、ピリジン、メチルイミダゾール（例えばN-メチルイミダゾール）及びジメチルアミノピリジン（例えば4-メチルアミノピリジン）が挙げられる。

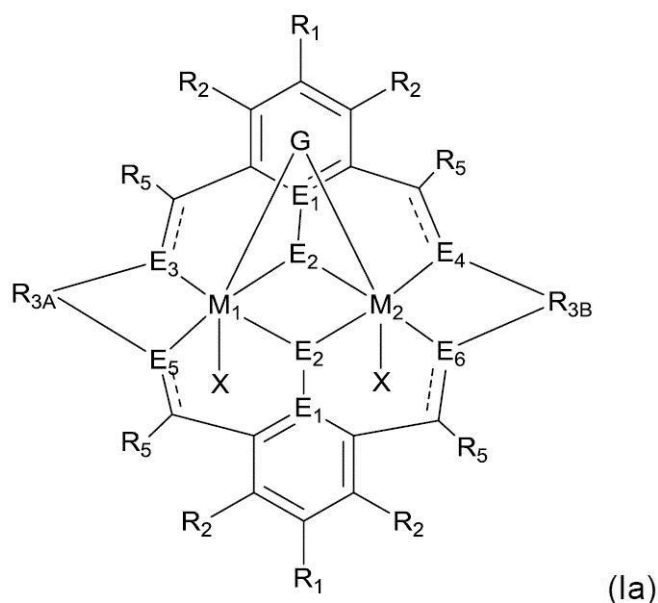
10

【0146】

G基が存在する場合、G基は式（I）において示されるように単一のM金属中心に会合していてもよいし、又はG基は以下に式（Ia）：

【0147】

【化35】



20

30

【0148】

において示されるように、両方の金属中心に会合して2つの金属中心の間を架橋してもよいことが認識されるであろう。前記式中、R₁、R₂、R_{3A}、R_{3B}、R₄、E₁、E₂、E₃、E₄、E₅、E₆、R₅、M、G及びXは、式（I）について定義された通りである。Xが2つの金属中心の間を架橋しうることも認識されるであろう。

40

【0149】

当業者は、固体状態において第1の態様の触媒が水又はアルコール（例えばメタノール又はエタノール）のような溶媒分子と会合しうることを理解するであろう。溶媒分子は、第1の態様の触媒の分子に対して1：1未満（すなわち0.2：1、0.25：1、0.5：1）の比で、第1の態様の触媒の分子に対して1：1の比で、又は第1の態様の触媒の分子に対して1：1より大きい比で、存在しうることを認識されるであろう。

【0150】

当業者は、固体状態において第1の態様の触媒が凝集体を形成する場合もあることを理解するであろう。例えば、第1の態様の触媒は、二量体、三量体、四量体、五量体、又はそれより高次の凝集体であってもよい。

50

【0151】

第1の態様の触媒について上述された好ましい特徴は、必要な変更を加えれば組み合わせて存在しうることが認識されるであろう。

例えば、 R_2 及び R_5 はそれぞれ H であり、 E_1 は C であり、かつ E_2 は O、S 又は N H である（好ましくは E_2 は O である）。

【0152】

好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は同じであるか又は異なっており、かつ置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ は同じであるか又は異なっており、かつ NR_4 、S、N 又は O から選択され； R_4 は、水素、任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルであり；X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；G は（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択される。好ましくは、 M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択される。

【0153】

好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} は置換又は非置換のシクロアルキレン又はアルキレンであり、かつ R_{3B} は置換又は非置換のアルキレン又はアリーレンであり； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は水素であり；X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり；G は（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、又は $Mg(II)$ から選択される。好ましくは、 M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択される。

【0154】

好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置

換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は同じであって、かつ置換又は非置換のアルキレンであり； E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ NR_4 であって、 R_4 基のうちの1つは残りの R_4 基とは異なり、かつ任意選択で置換されたアルキル又はヘテロアルキルから選択され、残りの R_4 基は水素であり； X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、ハライド、カルボナート、アミノ、ニトロ、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ホスフィナート又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； G は（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)$ 、又は $Mg(II)$ から選択される。好ましくは、 M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択される。

10

【0155】

20

好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ は、 N 、 NR_4 、 S 又は O から選択され； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され； X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールであり； G は（存在する場合）それぞれ独立に、ハライド；水；任意選択でアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ又はニトリルによって置換されたヘテロアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Fe(II)$ 、及び $Fe(III)-X$ から選択され、好ましくは M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 及び $Zn(II)$ から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)$ 、又は $Mg(II)$ から選択される。好ましくは、 M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(II)$ 又は $Mg(II)$ から選択され；ここで：

30

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

40

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である。

【0156】

より好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ任意選択で置換されたアルキルから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され； X はそれぞれ同じであって、かつ $OC(O)R^X$ 、 OR^X 、又は OSO_2R^X から選択され、 R^X は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘ

50

テロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキルアリールから選択され； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(I I)$ 、 $Ni(I I)$ 、 $Ni(I I I) - X$ 及び $Zn(I I)$ から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、 $Ni(I I)$ 、 $Ni(I I I)$ 、又は $Mg(I I)$ から選択される。好ましくは M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(I I)$ 又は $Mg(I I)$ から選択され；ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である。

【0157】

なおより好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、ブチレン、ベンジレン、エチレン、プロピレン、2,2-ジメチルプロピレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又は上記に定義されるような－アルキル－C(O)－ OR_{19} 、好ましくはメチルプロパノアートから選択され； X はそれぞれ同じであって、かつOAcであり； M_1 及び M_2 は独立に、 $Mg(I I)$ 、 $Ni(I I)$ 、 $Ni(I I I) - X$ 及び $Zn(I I)$ から選択される。なおより好ましくは、 M_1 及び M_2 は独立に、 $Ni(I I)$ 、 $Ni(I I I)$ 、又は $Mg(I I)$ から選択される。好ましくは M_1 及び M_2 は同じであって、かつ $Ni(I I)$ 又は $Mg(I I)$ から選択され；ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも1つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である。

【0158】

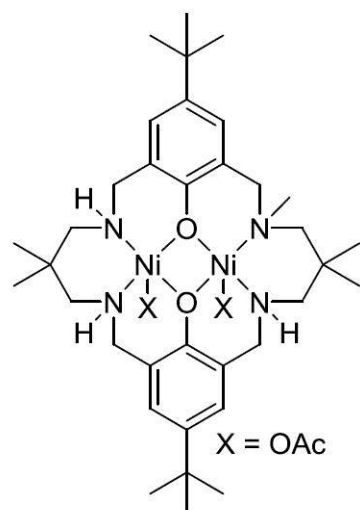
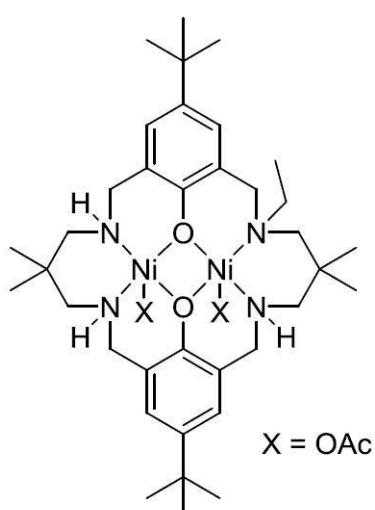
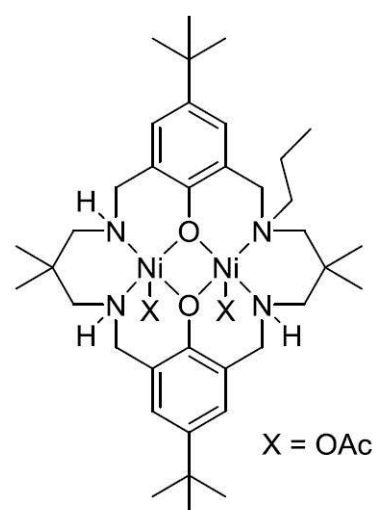
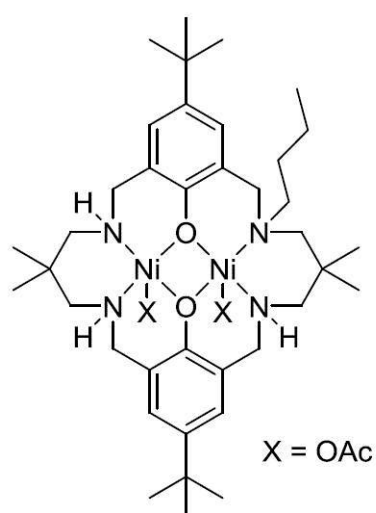
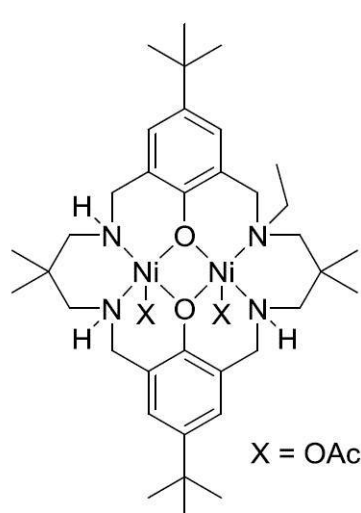
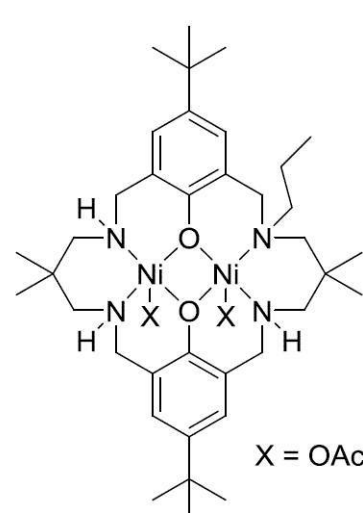
第1の態様の典型的な触媒は、以下のとおり：

【0159】

10

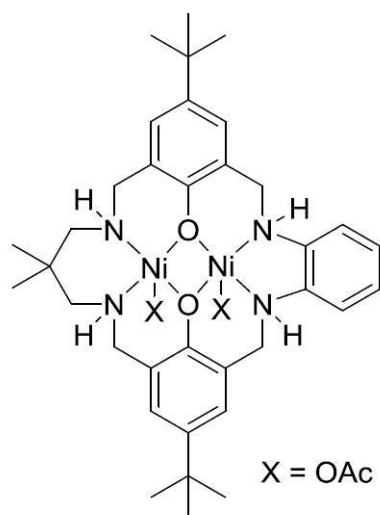
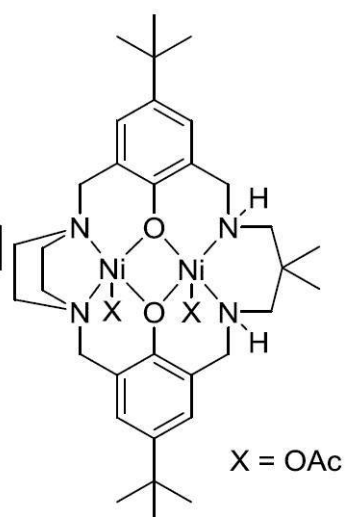
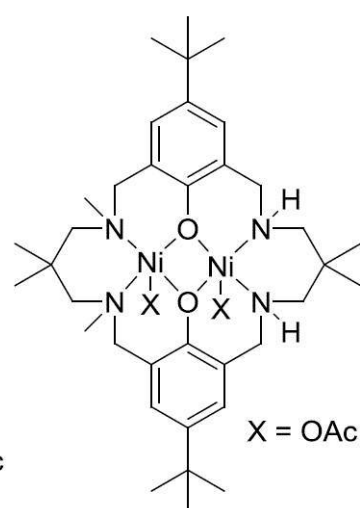
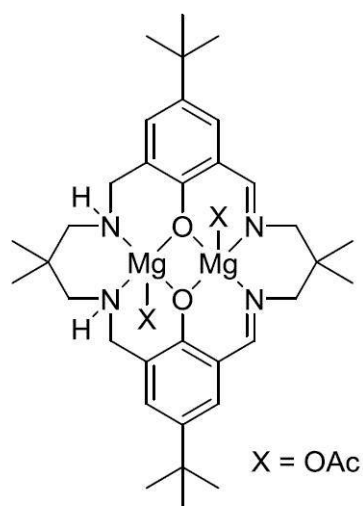
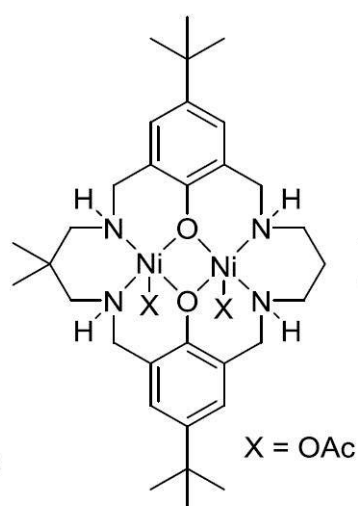
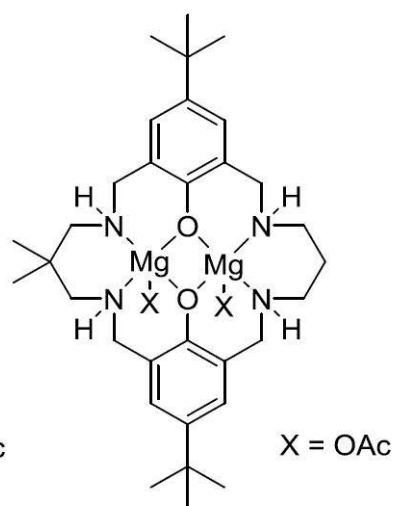
20

【化 3 6 - 1】

 $\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^2\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^4\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^2\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$

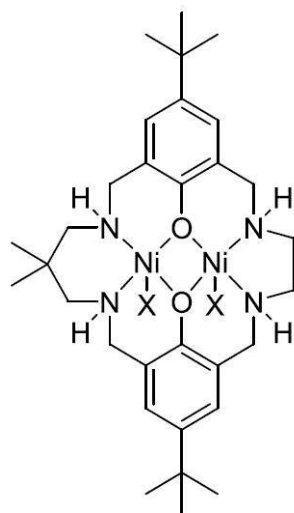
【 0 1 6 0 】

【化 3 6 - 2】

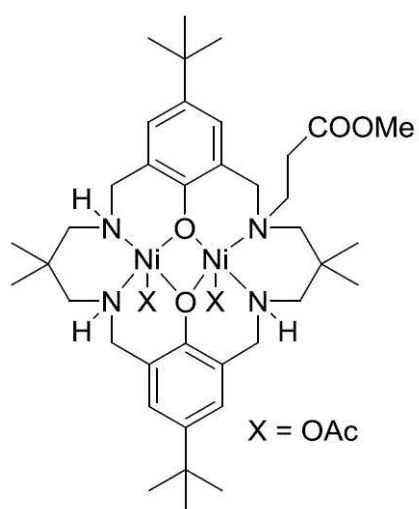
 $L^5\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^6\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $[\text{L}^8]\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$  $L^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $L^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$

【 0 1 6 1】

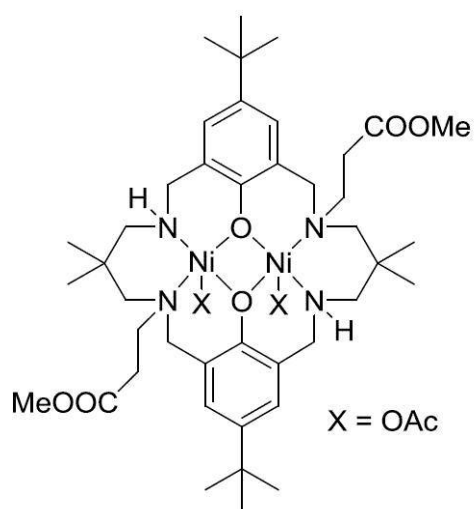
【化 3 6 - 3】

 $L^{10}Ni_2(OAc)_2$

10

 $L^{12}Ni_2(OAc)_2$

20

 $L^{13}Ni_2(OAc)_2$

30

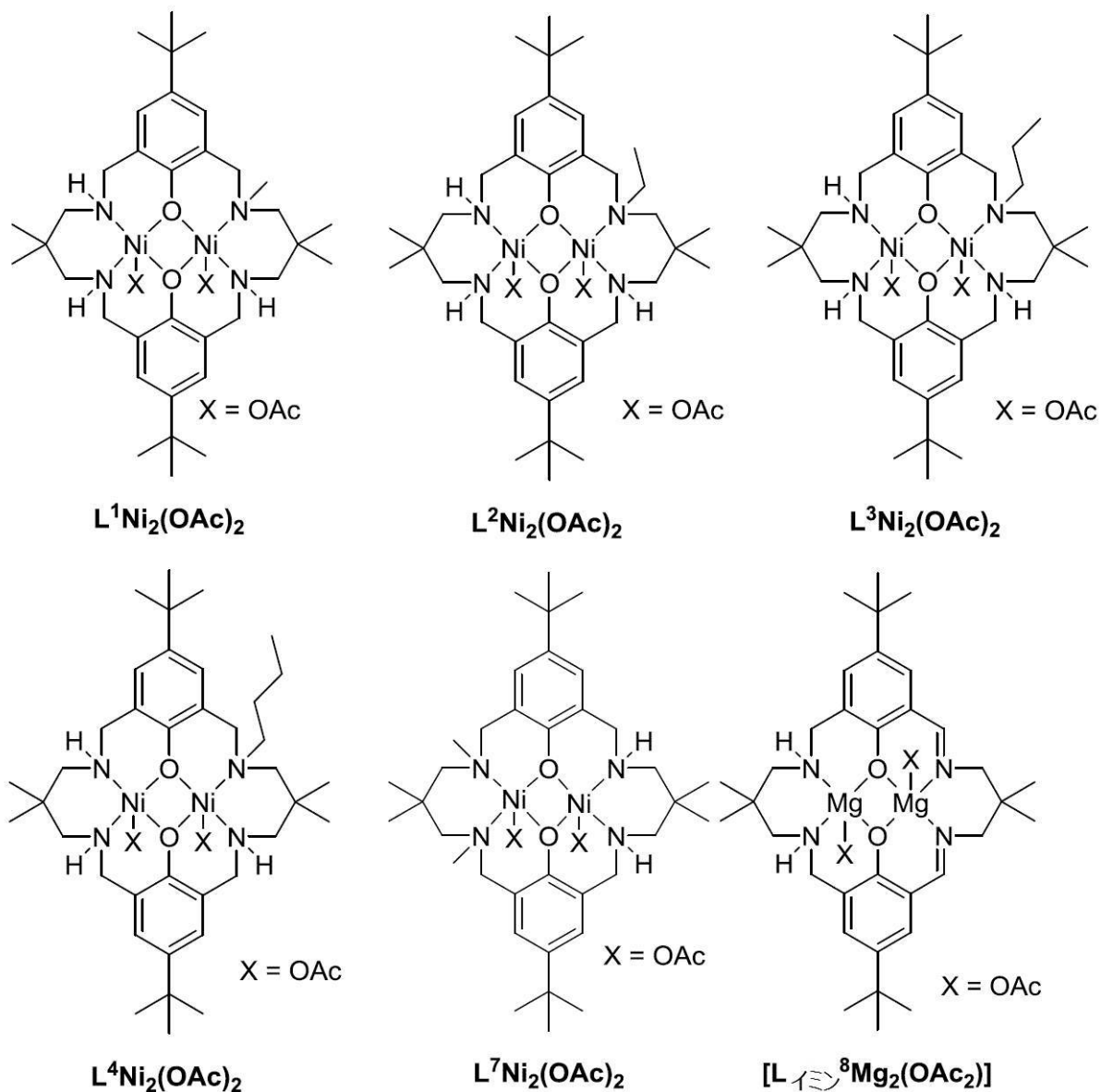
【 0 1 6 2】

である。

より好ましくは、式 (I) の触媒は以下のとおり：

【 0 1 6 3】

【化 3 7】



10

20

30

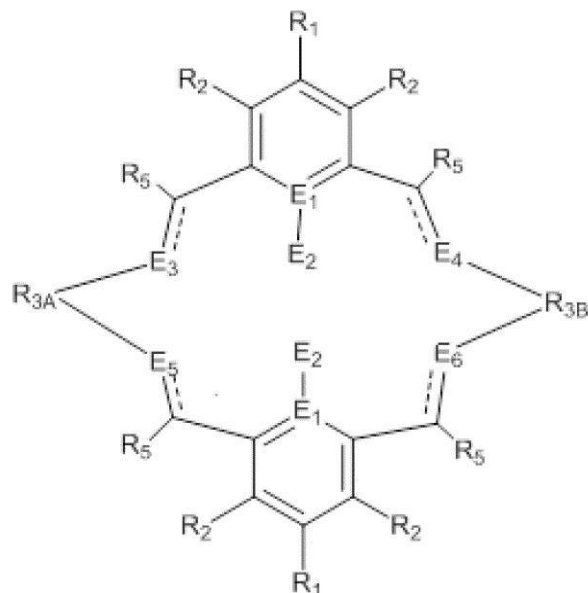
【0164】

である。

本発明の第2の態様では、式(II)：

【0165】

【化 3 8】



(II)

10

【0166】

20

の配位子であって、
前記式中：

R_1 及び R_2 は独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィナート基若しくはアセチリド基、又は任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アリサイクリック若しくはヘテロアリサイクリック基から選択され；

R_{3A} 及び R_{3B} は独立に、任意選択で置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、ここでアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択でアリール、ヘテロアリール、アリサイクリック又はヘテロアリサイクリックによって中断されてもよく；

30

R_5 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

E_1 はCであり、 E_2 はOY、S若しくはNHであるか、又は E_1 はNでありかつ E_2 はOであり；

Yは水素またはアルカリ金属であり；

40

E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 はそれぞれ独立に、N、 NR_4 、O及びSから選択され、ここで E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかがNである場合、

【0167】

【化 3 9】

=====

【0168】

は

【0169】

【化 4 0】

【0 1 7 0】

であり、 E_3 、 E_4 、 E_5 又は E_6 のうちいずれかが NR_4 、O 又は S である場合、

【0 1 7 1】

【化 4 1】

【0 1 7 2】

は

【0 1 7 3】

【化 4 2】

10

【0 1 7 4】

であり、 R_4 は独立に、H、又は任意選択で置換されたアリファティック、ヘテロアリファティック、アリサイクリック、ヘテロアリサイクリック、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され；

かつここで：

20

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である配位子が提供される。

【0 1 7 5】

第 1 の態様に関して上記に定義された好ましい特徴はすべて、第 2 の態様に関して当てはまる。特に、基 R_1 、 R_2 、 R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_4 、 R_5 、 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 、及び E_6 に関する好ましい特徴はすべて、等しく第 2 の態様に当てはまる。

【0 1 7 6】

好ましくは、Y は、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、又はフランシウムから選択される。より好ましくは、Y は水素又はリチウムのいずれかである。

30

【0 1 7 7】

好ましくは、 R_1 はいずれも同じであり、かつ水素、ハライド、アミノ、ニトロ、スルホキシド、スルホニル、スルフィナート、シリル、シリルエーテル、及び任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ又はアルキルチオから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ は、N、 NR_4 、S 又は O であり； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しくはヘテロアルキルから選択され；

40

ここで：

iii) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

iv) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、
又はこれらの両方である。

【0 1 7 8】

より好ましくは、 R_1 は両方とも同じであり、かつ任意選択で置換されたアルキルから選択され； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、置換又は非置換のアルキレン、置換又は非置換のシクロアルキレン、及び置換又は非置換のアリーレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、又は任意選択で置換されたアルキル若しく

50

はヘテロアルキルから選択され；

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

又はこれらの両方である。

【0179】

なおより好ましくは、 R_1 はいずれも同じであって、かつ第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_{3A} 及び R_{3B} は、第三級ブチレン、ベンジレン、エチレン、プロピレン、2, 2-ジメチルプロピレンから選択され； $E_3 \sim E_6$ はそれぞれ NR_4 であり； R_4 は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又は上記に定義されるようなーアルキル-C(O)-OR₁₉、好ましくはメチルプロパノアートから選択され；

ここで：

i) R_{3A} は R_{3B} とは異なっているか、

ii) E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの少なくとも 1 つは E_3 、 E_4 、 E_5 及び E_6 のうちの残りのものとは異なっているか、

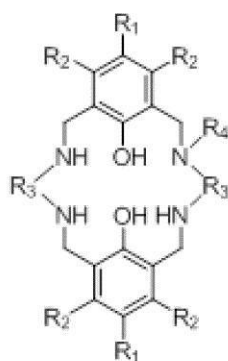
又はこれらの両方である。

【0180】

なおもより好ましくは、式 (II) の配位子は：

【0181】

【化43】



(IIa)

【0182】

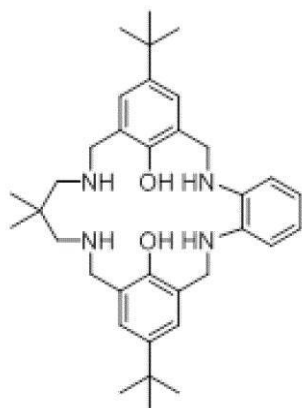
であって、前記式中：

R_1 は第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_3 は 2, 2-ジメチルプロピレンであり；かつ、 R_4 は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルから選択されるか；

又は、式 (II) の配位子は：

【0183】

【化 4 4】



(IIb)

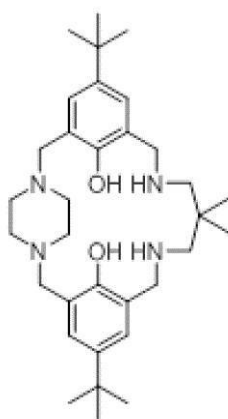
10

【0184】

であるか、又は、式（II）の配位子は：

【0185】

【化 4 5】



(IIc)

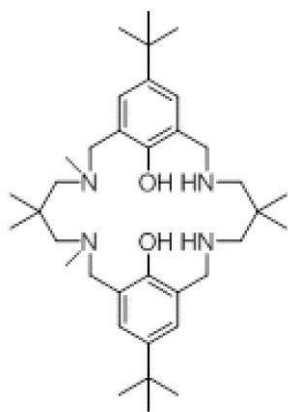
20

【0186】

であるか、又は、式（II）の配位子は：

【0187】

【化 4 6】



(IIId)

40

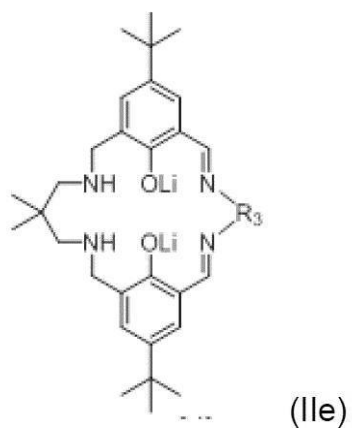
【0188】

であるか、又は、式（II）の配位子は：

【0189】

50

【化 4 7】



10

【0190】

であって、前記式中：

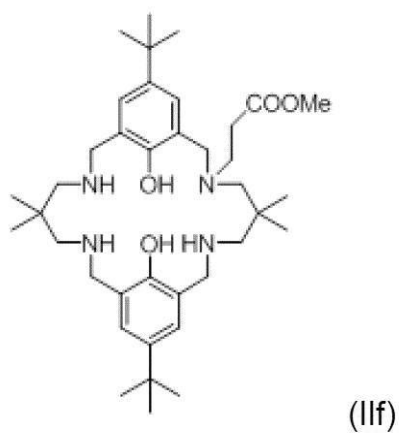
R_3 は、2, 2-ジメチルプロピレン、プロピレン、若しくはエチレンから選択されるか；

又は、式 (I I) の配位子は：

【0191】

20

【化 4 8】



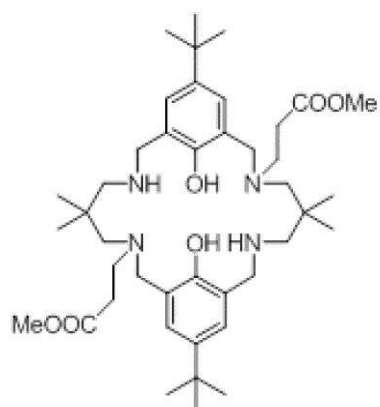
30

【0192】

であるか、又は、式 (I I) の配位子は：

【0193】

【化 4 9】



(IIg)

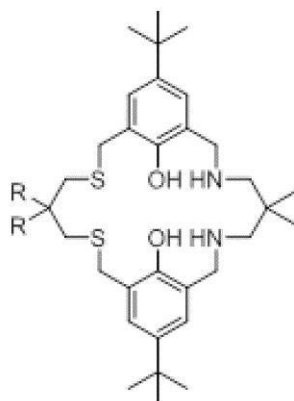
10

【 0 1 9 4】

であるか、又は、式 (I I) の配位子は：

【 0 1 9 5】

【化 5 0】



(IIh)

20

30

【 0 1 9 6】

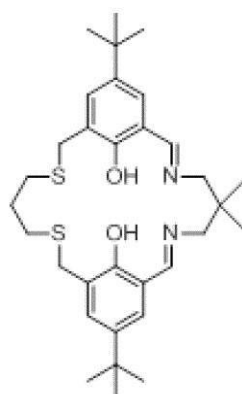
であって、前記式中：

Rはメチル若しくは水素であるか；

又は、式 (I I) の配位子は：

【 0 1 9 7】

【化 5 1】



(IIi)

40

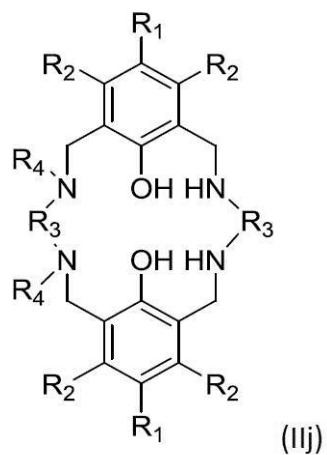
50

【0198】

であるか、又は、式（II）の配位子は：

【0199】

【化52】



【0200】

であって、前記式中：

R₁ は第三級ブチルであり；R₂ は水素であり；R₃ は2, 2-ジメチルプロピレンであり；かつ、R₄ は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルである。好ましくは、R₄ はメチルである。

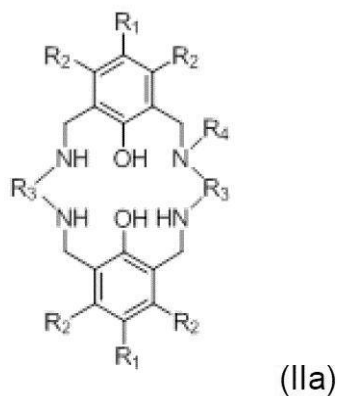
20

【0201】

なおもより好ましくは、式（II）の配位子は少なくとも1個のN-置換基を含み、かつ：

【0202】

【化53】



【0203】

であって前記式中：

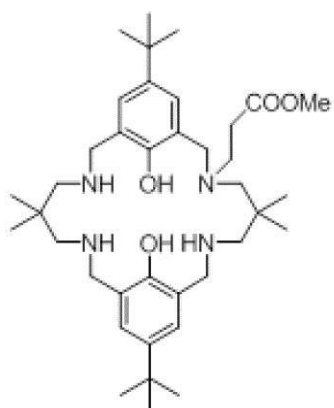
R₁ は第三級ブチルであり；R₂ は水素であり；R₃ は2, 2-ジメチルプロピレンであり；R₄ は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルから選択されるもの；

40

又は：

【0204】

【化 5 4】



(IIg)

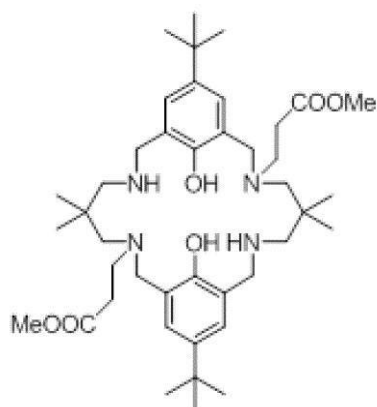
10

【 0 2 0 5】

又は：

【 0 2 0 6】

【化 5 5】



(IIh)

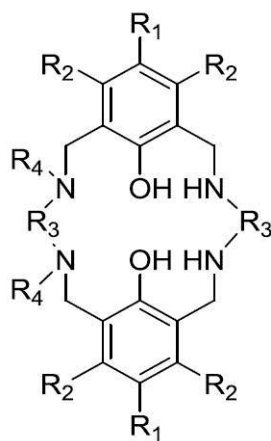
20

【 0 2 0 7】

又は：

【 0 2 0 8】

【化 5 6】



(IIj)

30

40

【 0 2 0 9】

であって前記式中：

R₁ は第三級ブチルであり；R₂ は水素であり；R₃ は 2，2-ジメチルプロピレンであ

50

り； R_4 は、メチル、エチル、プロピル、若しくはブチルであるもの、から選択される。
好ましくは R_4 はメチルである。

【0210】

第3の態様において、本発明は、それぞれ第2の態様及び第1の態様による、又は他の態様で本明細書中に定義されたような、配位子、錯体及び触媒の調製方法に及ぶ。

本発明の第4の態様では、テトラアミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の不斉N-置換の方法であって、

a) 任意選択で置換されたアルキレンを用いて対称性の配位子の配位圏のアミノ基のうち少なくとも2つを保護するステップと；

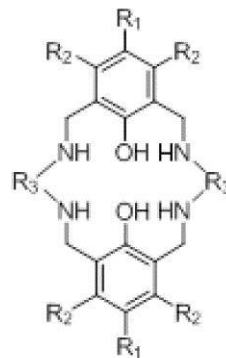
b) ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、置換基を用いて不斉N-置換するステップとを含む方法が提供される。 10

【0211】

好ましくは、対称性の配位子は式(IV)：

【0212】

【化57】



(IV)

20

【0213】

を含み、前記式中、

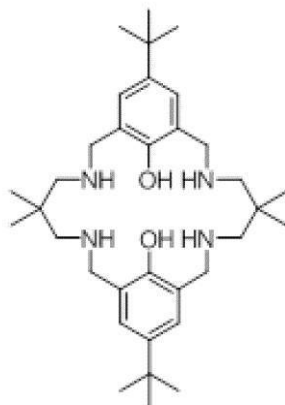
R_1 及び R_2 は第2の態様に関して上記に定義された通りであり、かつ R_3 は第2の態様 30
に関しての R_{3A} 又は R_{3B} として定義される。

【0214】

したがってより好ましくは、式(IVa)の対称性の配位子は：

【0215】

【化58】



(IVa)

40

【0216】

である。

50

好ましくは、任意選択で置換されたアルキレンは、任意選択で置換されたメチレン又はエチレンから選択される。

【0217】

好ましくは、任意選択で置換されたアルキレンは、保護試薬に由来する。したがって好ましくは、ステップ(a)は、対称性の配位子を、任意選択で置換されたアルキル基を含む保護試薬と反応させることを含む。好ましくは、保護試薬は、アルデヒド、より好ましくはホルムアルデヒド又はベンズアルデヒドから選択されたアルデヒドである。

【0218】

好ましくは、ステップ(a)は、隣接したアミノ基又はフェノール基の間に架橋基を形成することにより、対称性の配位子の配位圏のアミノ基のうち2つ以上を保護することを含む。好ましくは、架橋基は任意選択で置換されたアルキレンであり、かつ任意選択で置換されたメチレン又はエチレンから選択される。

10

【0219】

好ましくは、ステップ(a)の生成物は、配位圏の隣接した窒素原子の間の、1対の任意選択で置換されたアルキレン架橋を含む。

好ましくは、ステップ(a)は溶媒の存在下で実施され、溶媒は保護試薬に適した任意の溶媒、例えばメタノール又はTHFであってよい。

【0220】

好ましくは、ステップ(a)は、反応を完了又はほぼ完了するのに十分な時間の、保護試薬との接触を含む。適切な接触時間は、30分～15時間、より好ましくは2時間～8時間、最も好ましくはおよそ6時間である。

20

【0221】

ステップ(a)は適切な温度で実施されることが好ましい。適切な温度は、 $-25 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 、例えば $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、典型的には $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲、例えば室温(およそ 21°C)であってよい。

【0222】

好ましくは、ステップ(b)は、ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、N-置換剤を用いて、例えばアルケン(例えばアクリラート若しくはアクリロニトリル)を用いたヒドロアミノ化によるか、又はアルキル化剤の使用により、不斉N-置換することを含む。

30

【0223】

好ましくは、置換基は本明細書中上記に定義されるような R_4 基である。したがって好ましくは、アミノ基のうち1つ以上は NR_4 基を形成するように置換される。

好ましくは、ステップ(b)は、ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、置換基を用いて不斉N-置換することを含む。より好ましくは、ステップ(b)は、ステップ(a)の生成物をN-置換剤と反応させることにより、ステップ(a)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、置換基を用いて不斉N-置換することを含む。

【0224】

好ましくは、N-置換剤は、アルキル化剤、又は活性化されたアルケンのようなアルケン、例えばアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アルキルビニルケトン又はアクリロニトリルであり、より好ましくはアルキル化剤は式 R_4X を含む。好ましくは、Xはハライド、トシラート又はトリフラートであり、より好ましくはXはヨウ素である。1つの好ましい実施形態では、 R_4X は、ヨードメタン、ヨードエタン、1-ヨードプロパン又は1-ヨードブタンから選択される。

40

【0225】

好ましくは、ステップ(b)は溶媒の存在下で実施され、該溶媒はN-置換剤に適した任意の溶媒、例えばメタノール、ジクロロメタン、又はTHFであってよい。

好ましくは、ステップ(b)は、反応を完了又はほぼ完了するのに十分な時間の、N-置換剤との接触を含む。適切な接触時間は、12～22時間、より好ましくは14～18

50

時間、最も好ましくはおよそ 16 時間である。

【0226】

好ましくは、ステップ (b) は適切な温度で実施される。適切な温度は、20℃～90℃、より好ましくは23℃～80℃、最も好ましくはおよそ25～50℃であってよい。

該方法は、(c) 隣接したアミノ基の間の任意選択で置換されたアルキレン架橋基を加水分解するステップをさらに含む。

【0227】

好ましくは、ステップ (c) の加水分解は、ステップ (b) の生成物を酸と、より好ましくはHClと反応させ、続いてその物質を分離することにより実施される。

任意選択で、該方法は、テトラアミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の形成の上流のステップをさらに含む場合がある。

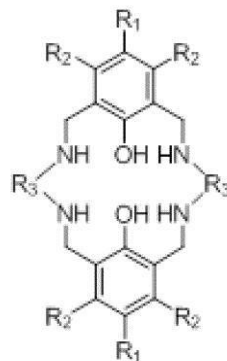
10

【0228】

好ましくは、該方法は、式 (IV) :

【0229】

【化59】



(IV)

20

【0230】

を含む対称性の配位子の形成の上流のステップをさらに含み、前記式中：

R₁ 及び R₂ は第2の態様に関して上記に定義された通りであり、かつ R₃ は第2の態様に関しての R_{3A} 又は R_{3B} として定義される。

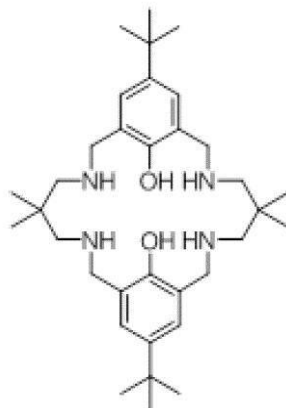
30

【0231】

したがってより好ましくは、該方法は、式 (IVa) :

【0232】

【化60】



(IVa)

40

【0233】

を含む対称性の配位子の形成の上流のステップをさらに含む。

50

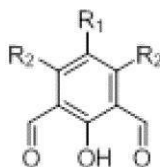
好ましくは、上流のステップは、(1) テトライミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の形成、及び(2) イミン基のアミン基への還元、を含む。

【0234】

好ましくは、上流のステップ(1)は、テトライミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子の、式(III)：

【0235】

【化61】



(III)

10

【0236】

の化合物であって前記式中 R_1 及び R_2 は本明細書中上記に定義された通りである化合物からの形成を含む。

より好ましくは、上流のステップ(1)は、式(III)の化合物を式 $H_2N-R_3-NH_2$ のアミンと反応させることを含み、前記式中、 R_3 は本明細書中上記に定義された通りである。

20

【0237】

上流のステップ(1)は、適切な溶媒、酸及び電解質の存在下で実施されうる。

溶媒は、上流のステップ(1)の反応物に適した任意の溶媒、例えばメタノール又は THF であってよい。より好ましくは、溶媒はメタノールである。

【0238】

好ましくは、上流のステップ(2)は上流のステップ(1)の生成物を還元剤と反応させることを含む。

適切な還元剤は当業者に知られており、例えば水素化ホウ素ナトリウム又は水素である。

30

【0239】

好ましくは、上流のステップ(2)は溶媒の存在下で実施され、該溶媒は上流のステップ(2)の反応物に適した任意の溶媒、例えばメタノール又は THF であってよい。より好ましくは、溶媒はメタノールである。

【0240】

1つの好ましい実施形態では、方法は：

(a) テトライミノフェノール配位圏を有する対称性の配位子を形成するステップ；

(b) ステップ(a)の生成物のイミノ基をアミノ基に還元するステップ；

(c) ステップ(b)の生成物のアミノ基を任意選択で置換されたアルキレンを用いて保護するステップ；

40

(d) ステップ(c)の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、置換基を用いて不斉N-置換するステップ；

(e) アルキレン架橋基を除去するためにステップ(d)の生成物の任意選択で置換されたアルキレン基を加水分解するステップ；

(f) ステップ(e)の生成物を任意選択で中和するステップを含む。

【0241】

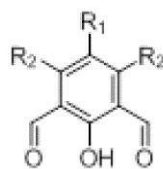
より好ましい実施形態では、方法は：

(a) 式(III)の化合物を、式 $H_2N-R_3-NH_2$ のアミンと反応させてテトライミノフェノール配位圏を有する配位子を形成するステップ；

50

【0242】

【化62】



(III)

【0243】

10

(b) ステップ (a) の生成物のイミノ基をアミノ基に還元するステップ；

(c) ステップ (b) の生成物のアミノ基を、隣接したアミノ基の間に架橋基を形成することにより保護するステップであって、架橋基は任意選択で置換されたアルキレンである、ステップ；

(d) ステップ (c) の生成物の保護されたアミノ基のうち1つ以上を、N-置換剤を用いて不斉N-置換するステップ；

(e) ステップ (d) の生成物の任意選択で置換されたアルキレン基を加水分解するステップ；

(f) ステップ (e) の生成物を任意選択で中和するステップ；

を含み、前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び X は第2の態様に関して定義された通りである。

20

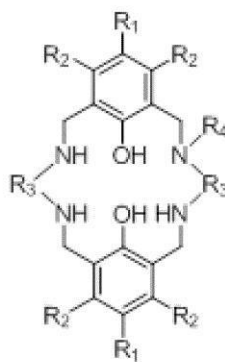
【0244】

好ましくは、生成される不斉配位子は第2の態様による配位子である。

好ましくは、第2の態様による配位子は式 (IIa)：

【0245】

【化63】



(IIa)

30

【0246】

の配位子であって、前記式中：

R_1 は第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_3 は2, 2-ジメチルプロピレンであり；かつ、 R_4 は、メチル、エチル、プロピル、又はブチルから選択される、配位子である。

40

【0247】

好ましくは、式 IV において、 R_1 は第三級ブチルであり； R_2 は水素であり； R_3 は2, 2-ジメチルプロピレンである。

本発明の第5の態様では、第1の態様の触媒は、(i) 二酸化炭素及びエポキシド、(ii) エポキシド及び無水物、並びに (iii) ラクチド及び／又はラク톤を重合することができる。したがって、本発明の第5の態様では、第1の態様による触媒の存在下で、二酸化炭素のエポキシドとの、無水物とエポキシドとの、又はラクチド及び／又はラク톤の反応のための方法が提供される。

50

【0248】

第5の態様の方法は、連鎖移動剤の存在下で行われてもよい。適切な連鎖移動剤には、例えば、その全内容が参照により本願に援用される国際公開第2013/034750号において式(I I)によって定義されるような連鎖移動剤が挙げられる。例えば、連鎖移動剤は水であってもよいし、又は少なくとも1つのアミン(−NHR)、アルコール(−OH)若しくはチオール(−SH)部分を含むこともできる。

【0249】

第2の態様において有用な連鎖移動剤の例には、水、モノアルコール(すなわち1個のOH基を有するアルコール、例えば4-エチルベンゼンスルホン酸、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、フェノール、シクロヘキサノール)、ジオール(例えば1, 2-エタンジオール、1-2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1-3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-ジフェノール、1, 3-ジフェノール、1, 4-ジフェノール、カテコール及びシクロヘキセンジオール)、トリオール(グリセロール、ベンゼントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリス(メチルアルコール)プロパン、トリス(メチルアルコール)エタン、トリス(メチルアルコール)ニトロプロパン、トリメチロールプロパン、好ましくはグリセリン又はベンゼントリオール)、テトラオール(例えば、カリックス[4]アレーン、2, 2-ビス(メチルアルコール)-1, 3-プロパンジオール、ジ(トリメチロールプロパン))、ポリオール(例えば、D-(+)-グルコース、ジペンタエリトリール又はD-ソルビトール)、ジヒドロキシ末端ポリエステル(例えばポリ乳酸)、ジヒドロキシ末端ポリエーテル(例えばポリ(エチレングリコール))、酸(例えばジフェニルホスフィン酸)、デンプン、リグニン、モノアミン(すなわちメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン)、ジアミン(例えば1, 4-ブタンジアミン)、トリアミン、ジアミン末端ポリエーテル、ジアミン末端ポリエステル、モノカルボン酸(例えば3, 5-ジ-tert-ブチル安息香酸)、ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸又はテレフタル酸、好ましくはマレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸)、トリカルボン酸(例えば、クエン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸又は1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、好ましくはクエン酸)、モノチオール、ジチオール、トリチオール、並びに、ヒドロキシル、アミン、カルボン酸及びチオール基を混合して有する化合物、例えば乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、天然アミノ酸、非天然アミノ酸、単糖類、二糖類、オリゴ糖類、多糖類(ピラノース型及びフラノース型を含む)が挙げられる。好ましくは、連鎖移動剤は、シクロヘキセンジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリス(メチルアルコール)プロパン、トリ(メチルアルコール)プロパン、トリ(メチルアルコール)ブタン、ペンタエリトリール、ポリ(プロピレングリコール)、グリセロール、モノ-及びジ-エチレングリコール、プロピレングリコール、トリス(メチルアルコール)ニトロプロパン、トリス(メチルアルコール)エタン、2, 2-ビス(メチルアルコール)-1, 3-プロパンジオール、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサジオール、D-ソルビトール、1-ブチルアミン、テレフタル酸、D-(+)-グルコース、3, 5-ジ-tert-ブチル安息香酸、並びに水から選択される。

【0250】

第5の態様の方法は溶媒の存在下で行われうる。第3の態様において有用な溶媒の例には、トルエン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、ジオキサン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン(THF)などが挙げられる。

【0251】

第5の態様の方法がエポキシドの反応を伴う場合、エポキシドはエポキシド部分を含む任意の化合物であってよい。エポキシドは、二酸化炭素又は無水物との反応に先立ち（例えば水素化カルシウムを用いた蒸留によって）精製されてもよい。例えば、エポキシドは触媒を含む反応混合物に添加される前に蒸留されうる。

【0252】

本発明の第5の態様の方法は、1～100気圧の圧力で、好ましくは1～40気圧、例えば1～20気圧で、より好ましくは1～10気圧で、行われうる。第2の態様の方法において使用される触媒は、反応が低圧で行われることを可能にする。

【0253】

本発明の第5の態様の方法は、約0℃～約250℃、好ましくは約40℃～約160℃、さらにより好ましくは約50℃～約120℃の温度で行われうる。方法の所要時間は168時間以内、例えば約1分～約24時間、例えば約5分～約12時間、例えば約1～約6時間であってよい。

10

【0254】

方法の温度は、二酸化炭素とエポキシドとの共重合については、生成物の組成を制御するために使用されうる。二酸化炭素とエポキシドとを反応させることを伴う第5の態様の方法の温度が高められると、環状カルボナートの形成を目的とする触媒の選択性も高まる。触媒及び方法は最大250℃の温度で作動しうる。

【0255】

本発明の第5の態様の方法は低い触媒添加量で行われうる。例えば、反応が二酸化炭素とエポキシドとの共重合を伴う場合、該方法のための触媒添加量は、好ましくは1：1，000～300，000の範囲の触媒：エポキシド、より好ましくは1：10，000～100，000の範囲の触媒：エポキシド、さらにより好ましくは1：50，000～100，000の範囲の触媒：エポキシドである。方法がエポキシドと無水物との共重合、又はラクチド及び／又はラクトンの反応を伴う場合、該方法のための触媒添加量は、好ましくは1：1，000～300，000の範囲の触媒：全モノマー含量、より好ましくは1：10，000～100，000の範囲の触媒：全モノマー含量、さらにより好ましくは1：50，000～100，000の範囲の触媒：全モノマー含量である。上記の比はモル比である。

20

【0256】

第1の態様の触媒、特にM₁及びM₂がいずれもNi（II）及びMg（II）から選択される触媒は、二酸化炭素とエポキシドとを、任意選択で連鎖移動剤の存在下で、かつ好ましくは約40℃～約160℃の温度で、反応させることによりポリカルボナートを生成するための高い活性及び選択性を有する。よって、第2の態様の方法のための反応時間は、12時間未満、かつ好ましくは約2～約6時間であることが可能である。

30

【0257】

第5の態様の方法はバッチ式反応器又は連続式反応器において行われることが可能である。

第5の態様の方法について上述された様々な特徴は、一緒に、必要な変更を加えれば組み合わせて存在しうるということが認識されるであろう。第1の態様のすべての好ましい特徴は等しく第5の態様に当てはまり、かつ必要な変更を加えれば組み合わせて存在しうる。

40

【0258】

本発明の第6の態様は、本発明の第5の態様の方法の生成物を提供する。本発明の第5の態様のすべての好ましい特徴は、必要な変更を加えれば本発明の第6の態様に当てはまる。

【0259】

第5の態様の方法が連鎖移動剤の存在下で行われる場合、該方法はほぼ全ての末端においてヒドロキシル基を終端とするポリマー鎖（すなわちポリカルボナートポリオール又はポリエステルポリオール）を生成する。「ほぼ」によって意味されるのは、結果として生じるポリマー鎖のうち少なくとも90%、好ましくは結果として生じるポリマー鎖のうち

50

少なくとも95%、さらにより好ましくは少なくとも98%、さらにより好ましくは結果として生じるポリマー鎖のうち少なくとも約99%が、全ての末端においてヒドロキシル基を終端とするということである。結果として生じるポリマー鎖のうち少なくとも90%について全ての末端においてヒドロキシル基を終端とするためには、第2の態様の方法が、触媒の量に対して少なくとも約4当量の連鎖移動剤の存在下で実行されることが好ましい。結果として生じるポリマー鎖のうち少なくとも95%について全ての末端においてヒドロキシル基を終端とするためには、第2の態様の方法が、触媒の量に対して少なくとも約10当量の連鎖移動剤の存在下で実行されることが好ましい。結果として生じるポリマー鎖のうち少なくとも98%について全ての末端においてヒドロキシル基を終端とするためには、第5の態様の方法が、触媒の量に対して少なくとも約20当量の連鎖移動剤の存在下で実行されることが好ましい。よって、第5の態様の方法によって得られたポリオールは、本発明の第6の態様の一部を形成すると考えられる。

10

【0260】

第5の態様において言及された連鎖移動剤は、第6の態様のポリマー生成物の分子量(M_n)を制御するために使用されうる。好ましくは、第6の態様のポリマー生成物の分子量(M_n)は約200 g/molより大きい。第6の態様のポリマー生成物の分子量(M_n)は、約200 g/mol~約20,000 g/molであってよい。第5の態様によって生成されるポリマーの分子量は、例えば、ポリマー・ラボ(Polymer Labs)により製造されたGPC-60を使用するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって、ポリマー・ラボにより製造されたミクストBカラム(Mixed B column)上で溶出液としてTHFを1 ml/分の流量で使用して、測定することが可能である。狭い分子量範囲のポリスチレン標準品を使用して測定機器を較正することが可能である。

20

【0261】

約200 g/mol~約20,000 g/mol、好ましくは約10,000 g/mol未満の M_n を有するポリカルボナートポリオール及びポリエステルポリオールを、第5の態様の方法に連鎖移動剤を加えることにより生成することが可能である。

【0262】

さらに、第5の態様の方法から約20,000 g/molより大きい M_n を有するポリマーを生成することも可能である。好ましくは、約20,000 g/molより大きい M_n を有するポリマーは、ポリカルボナート又はポリエステル、さらにより好ましくはポリカルボナートである。好ましくは、約20,000 g/molより大きい M_n を有するポリマーはポリカルボナートであり、かつ連鎖移動剤(CTA)を加えることなく第5の態様の方法を実行して生成される。

30

【0263】

第5の態様によって生成されるポリマーは、約2未満、より好ましくは約1.5未満、さらにより好ましくは約1.2未満の多分散性指数(PDI)を有するように生成される。更に、1つ以上の連鎖移動剤の添加により多様又は広範な分子量分布ポリマーを生成するように分子量分布を制御することが可能である。

【0264】

第5の態様の方法によって生成されたポリマー(例えばPCHC又はPPCのようなポリカルボナート)は、様々な共重合体材料の調製における有用なビルディングブロックである。第5の態様の方法によって生成されたポリマーは、例えばポリ尿素又はポリアミンのような重合体生成物を生成するために、さらなる反応に供されてもよい。これらの方法及び反応は当業者には良く知られている(例えば、国際公開第2013/034750号を参照されたい)。

40

【0265】

第5の態様の方法によって生成されたポリカルボナート又はポリエステルポリオールは、従来よりポリオールを使用する各種用途及び製品、例えば接着剤(例えばホットメルト接着剤及び構造接着剤)、結合剤(例えば林産品結合剤、鋳物用中子結合剤及びゴム粉末結合剤)、コーティング剤(例えば粉体コーティング剤、輸送手段用、例えば自動車用又

50

は船舶用コーティング剤、速硬化性コーティング剤、自己修復性コーティング剤、トップコート及びプライマー、ニス剤、並びに海洋用途、例えば油田掘削装置のためのコーティング剤)、エラストマー(例えば鋳型用エラストマー、繊維/スパンデックス用エラストマー、履物用エラストマー、RIM/RRIM用エラストマー、合成皮革用エラストマー、工業用微細独立発泡エラストマー及びTPUエラストマー)、軟質発泡体(例えば粘性発泡体)、硬質発泡体(例えば硬質及び軟質パネル、硬質発泡体モールド成形品、エアロゾル型ギャップ充填用発泡体、スプレー用発泡体、冷蔵装置用発泡体、現場注入式発泡体、並びに発泡体スラブ)並びにシーラント(例えば商業用、産業用及び輸送手段用(例えば、自動車用)用途のためのグレージングシーラント、並びに建築用シーラント)、に使用されうる。ポリアミン及びポリ尿素は、発泡成形のような当分野で既知の方法標準的技法を使用して処理されることが可能である。

10

【0266】

第5の態様の方法によって生成されたポリカルボナート及びポリエステルポリオールは、他のポリオールと混合されてから更に使用し又は反応させてもよいことは理解されるであろう。

【0267】

ポリカルボナート、特に約20,000g/molより大きい M_n を有するポリカルボナート(例えば、第5の態様の方法に連鎖移動剤を添加せずに生成されたもの)は、多くの有益な特性、例えば高強度、高靱性、高光沢、高透明性、低ヘイズ、高い気体(例えば酸素及び二酸化炭素)又は水分遮断性、耐炎性、UV耐性、高耐久性、剛性及びスチフネス、可塑剤との適合性、広い温度における寸法安定性、生分解性及び生体適合性、並びにLDPEに匹敵する弾性率及び耐力強度を有しうる。よって、これらのポリマーは、種々の用途及び製品、例えば電子部品、建設資材、データ保存製品、自動車用及び航空機用製品、セキュリティコンポーネント、医学的用途、携帯電話、包装(ボトルを含む)、光学的用途(例えば安全ガラス、風防など)において使用されうる。

20

【0268】

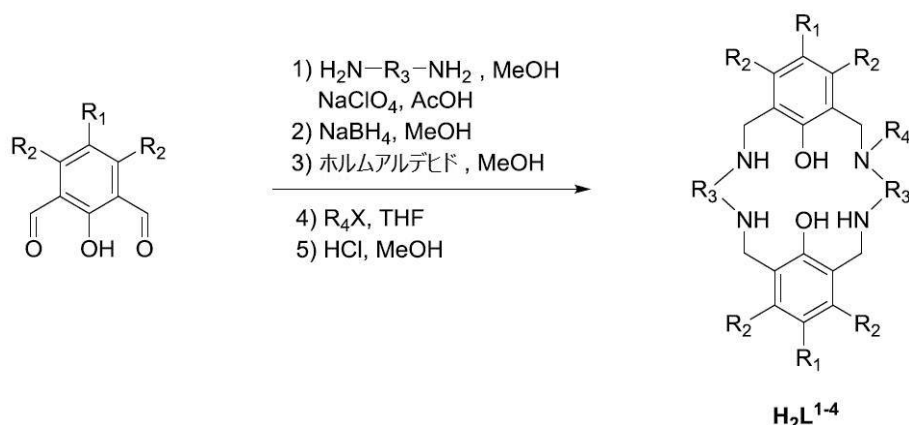
実施例

実施例1：不斉配位子 H_2L^{1-4} の合成

【0269】

【化64】

30



40

H_2L^1 : $R_1 = t\text{Bu}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, $R_4 = \text{Me}$
 H_2L^2 : $R_1 = t\text{Bu}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, $R_4 = \text{Et}$
 H_2L^3 : $R_1 = t\text{Bu}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, $R_4 = n\text{Pr}$
 H_2L^4 : $R_1 = t\text{Bu}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, $R_4 = n\text{Bu}$

【0270】

配位子 H_2L^{1-4} は次の方法によって調製された：

テトラアミノフェノール配位子は以下の方法(ステップ1及び2)によって形成される：

50

丸底フラスコに、4-tert-ブチル-2,6-ジホルミルフェノール (1.20 g、5.80 mmol)、NaClO₄ (2.81 g、23.2 mmol)、酢酸 (0.66 mL、11.6 mmol) 及びメタノール (90 mL) が添加された。この溶液は攪拌しながら 70 °C に加熱され、該溶液が沸騰し始めたとき、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (0.70 mL、5.8 mmol) がメタノール (30 mL) に含めてゆっくり添加された。黄色の反応混合物は室温まで冷却され、攪拌しながら 24 時間放置され、その後明るい橙色の沈殿物が濾別され、冷 (-78 °C) メタノール (1.85 g、9.5 %) で洗浄された。生成物はメタノール (180 mL) 中に懸濁された。この懸濁液は 0 °C に冷却され、NaBH₄ (2.65 g、69.9 mmol) がゆっくり添加された。NaBH₄ が添加されるにつれて、赤橙色の懸濁液は清澄な溶液に変化した。水がゆっくり添加され、溶液は混濁した。一旦沈殿物が生じ始めたら、該混合物は一晩放置され、H₂L¹ が白色固形物 (1.21 g、88 %) として濾取された。

10

【0271】

結果として生じた生成物 (20.8 mmol) のメタノール (500 mL) 中の溶液に、ホルムアルデヒド水溶液 (水中に 37 %、104 mmol) が室温 (RT) で添加された。該反応物は RT で 15 時間攪拌され、その後反応混合物は濾過され、濾過ケーキは MeOH 及び水で洗浄された。結果として生じた白色粉体は丸底フラスコに移された。トルエンが添加され、減圧下で蒸発させて残留水分が共沸留去されて、所望の生成物が白色粉体 (17.2 mmol) として得られた。R₄X (ヨードメタン、ヨードエタン、1-ヨードプロパン又は 1-ヨードブタン、104 mmol) が、この白色粉体 (10.4 mmol) の 25 °C の無水 THF (120 mL) 中の攪拌溶液に、反応が完了していると認められるまで添加された。白色沈殿物が反応混合物中に生じ、吸引濾過によって回収された。濾過ケーキは THF で洗浄された。結果として生じた白色粉体は丸底フラスコに移され、高真空下で数時間乾燥された。これは MeOH 及び濃 HCl (aq) (1:1) 中に溶解され (7.3 mmol)、還流かつ攪拌されながら 15 時間、75 °C に設定された加熱ブロック中に置かれた。この時間の後、淡黄色の溶液は RT に冷却され、K₂CO₃ の飽和水溶液で中和されて、溶液からの生成物の白色固形物としての沈殿がもたらされた。この固形物は回収されて乾燥された。

20

【0272】

H₂L¹: ¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) δ 7.05 (d、J = 2.4 Hz、1H)、7.02 (d、J = 2.4 Hz、1H)、6.89 (d、J = 2.5 Hz、1H)、6.85 (d、J = 2.5 Hz、1H)、3.74 (s、2H)、3.61 (s、2H)、3.54 (s、2H)、3.51 (s、2H)、2.50 (s、2H)、2.39 (s、2H)、2.37 (s、2H)、2.29 (s、2H)、2.27 (s、3H)、1.30 (3) (s、9H)、1.29 (6) (s、9H)、0.93 (s、6H)、0.92 (s、6H)。

30

【0273】

MS (ESI) m/z: 567.5 ([M+H]⁺、100%)。

H₂L²: ¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) δ 7.08 (m、2H)、6.87 (m、2H)、3.77 (s、2H)、3.58 (s、2H)、3.53 (s、4H)、2.55 (s、2H)、2.53 (q、J = 7.0 Hz、2H)、2.41 (s、2H)、2.33 (s、4H)、1.34 (s、9H)、1.33 (s、9H)、1.07 (t、J = 7.0 Hz、3H)、0.94 (s、6H)、0.92 (s、6H)。

40

【0274】

MS (ESI) m/z: 581.5 ([M+H]⁺、100%)。

H₂L³: ¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) δ 7.11 (m、2H)、6.84 (m、2H)、3.76 (s、2H)、3.52 (s、2H)、3.50 (m、4H)、2.54 (s、2H)、2.48 (m、2H)、2.38 (s、2H)、2.32 (s、2H)、2.30 (s、2H)、2.20 (s、2H)、1.59 (m、2H)、1.34 (s、18H)、0.93 (s、6H)、0.91 (s、6H)。

50

【0275】

MS (ESI) m/z : 595.5 ($[M+H]^+$, 100%), 581.5 ($[M-CH_3+H]^+$, 30%)。

H_2L^4 : 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.11 (m, 2H), 6.83 (m, 2H), 3.75 (s, 2H), 3.51 (m, 6H), 2.53 (s, 2H), 2.49 (m, 2H), 2.38 (s, 2H), 2.32 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.34 (s, 18H), 0.94 (q, $J=7.3$ Hz, 3H), 0.93 (s, 6H), 0.91 (s, 6H)。

【0276】

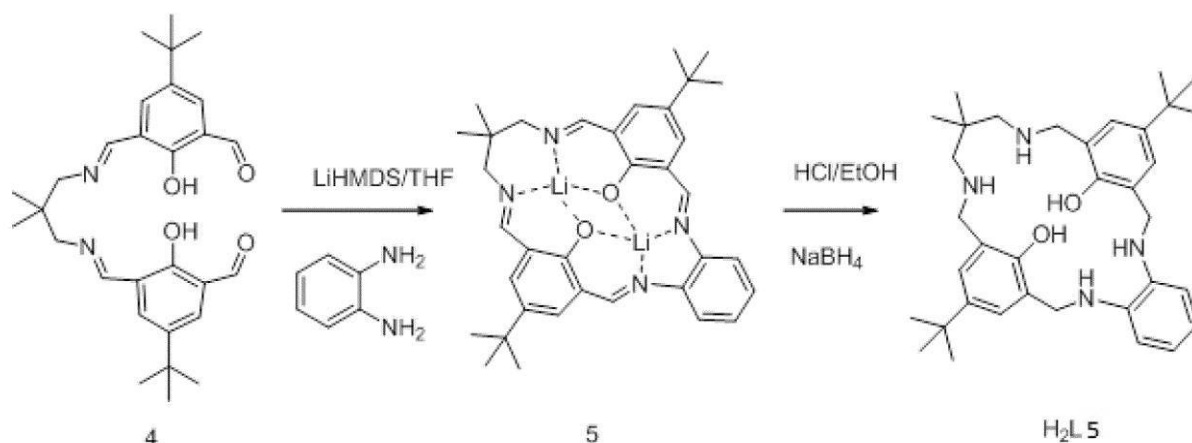
MS (ESI) m/z : 609.5 ($[M+H]^+$, 100%), 595.5 ($[M-CH_3+H]^+$, 10%), 581.5 ($[M-CH_2CH_3+H]^+$, 10%)。

10

実施例2：不斉配位子 H_2L^5 の合成

【0277】

【化65】



20

【0278】

4-tert-ブチル-2,6-ジホルミルフェノール (4 mmol) 及び 1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン (2 mmol) はそれぞれ、EtOH (それぞれ 15 mL および 10 mL) に溶解された。それらの溶液は沸騰するまで温められ、次いでアミンの溶液が攪拌しながら滴加されると、さらに濃い黄色への即時の色変化がもたらされた。一晩攪拌された後、沈殿物が回収され、冷エタノール (2 × 5 mL)、ペンタン (1 × 5 mL) で洗浄され、次いで真空中で乾燥されて4が得られた。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 14.45 (br s, 2H), 10.56 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 3.58 (s, 4H), 1.34 (s, 18H), 1.15 (s, 6H)。

30

【0279】

4 (0.4 mmol) は THF (10 mL) に溶解され、THF (3 mL) 中の LiHMDS (0.8 mmol) で処理され、その結果鮮黄色の溶液が緑黄色の溶液へと変化した。30分後、1,2-ジアミノベンゼン (0.4 mmol) の溶液が THF (10 mL) に含まれて迅速に攪拌しながら10分間かけて添加された。一晩の攪拌の後、色は再び鮮黄色に戻っていた。該溶液は2 mL に濃縮され、ヘプタン (10 mL) を用いて層化され、そのまま放置された。1日後に沈殿した黄色固形物は回収されてペンタン (2 × 5 mL) で洗浄され、次いで真空中で乾燥された。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 9.51 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 6.74 (s, 4H), 3.4 (br s, 4H), 1.34 (s, 18H), 0.62 (s, 6H)。

40

【0280】

5 (0.2 mmol) は、乾燥した三ツ口丸底フラスコ中にて窒素下で乾燥 MeOH (25 mL) に溶解された。EtOH に溶解した HCl が添加され (1.2 mmol)、該

50

溶液が10分間攪拌されてから NaBH_4 (2 mmol) が小分けにして添加された。該溶液は2時間攪拌され、その後溶媒が真空下で除去された。この粗製物に水 (20 mL) が添加され、かつpHはAcOHの滴加により6~7にされた。生成物 (H_2L^{510}) はDCM (2 × 25 mL) で抽出され、 Na_2SO_4 で脱水され、かつ溶媒が真空下で除去された。

【0281】

^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.2–7.35 (m, 2H)、7.19 (s, 1H)、7.01 (s, 1H)、6.85–6.95 (m, 4H)、4.32 (s, 4H)、4.26 (br s, 2H)、4.08 (s, 2H)、2.59 (s, 4H)、2.42 (s, 2H)、1.32 (s, 18H)、1.16 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 154.4、141.7、138.0、129.2、128.4、126.9、125.4、125.1、124.9、122.4、119.2、111.3、59.5、54.2、46.5、35.1、34.1、31.7、24.6。

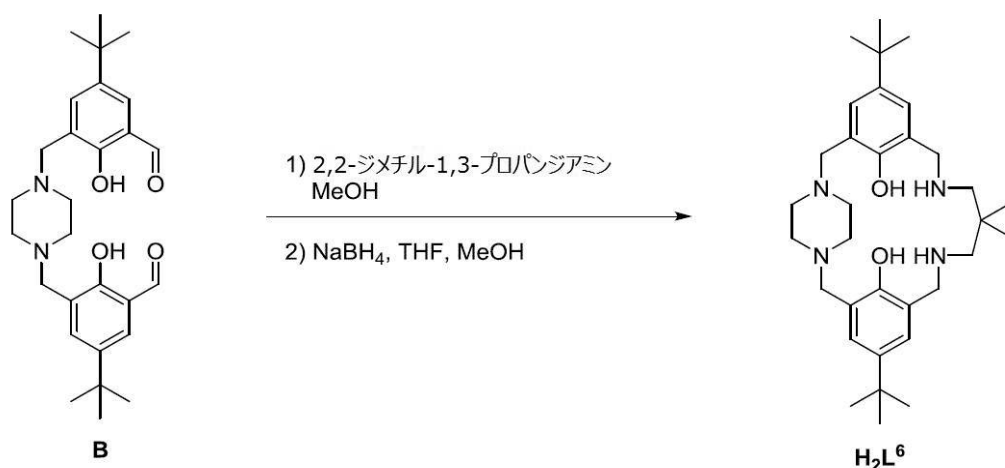
10

【0282】

実施例3：不斉配位子 H_2L^6 の合成

【0283】

【化66】



20

30

【0284】

不斉配位子 H_2L^6 は以下の方法を使用して調製された：

Bは、4-tert-ブチルサリチルアルデヒド (15 mmol) を120℃にて氷酢酸 (25 mL) 中でピペラジン (7.5 mmol) 及びホルムアルデヒド (15 mmol) と反応させることにより形成された。白色の沈殿物が回収されてエタノール及びジエチルエーテルで洗浄された。

【0285】

2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (6.4 mmol) のMeOH (60 mL) 中の溶液が、MeOH (300 mL) 中のB (6.4 mmol) の還流溶液中に6時間かけて滴加された。さらに10時間還流した後、溶液はRTに冷却され、鮮黄色の上清が鮮黄色の固形物から傾瀉された。残留物はDCMに再溶解され、黄色の沈殿物が生じるまでMeOHとともに同時蒸発された。結果として生じた固形物は濾別によって回収され、MeOH、ペンタンで洗浄され、高真空下で2時間乾燥された。これにより黄色粉体 (5.0 mmol) が得られた。この黄色粉体のTHF/MeOH (3:1) 中の溶液は、固形 NaBH_4 で処理された。結果として生じた白色の懸濁液はRTで1時間攪拌され、次いで NaHCO_3 (2 M, aq) とDCMとの間で分配された。有機相が分離されて Na_2SO_4 で脱水され、次いで蒸発乾固されて H_2L^6 を生じた。

40

【0286】

H_2L^6 : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.14–7.05 (m, 2H)、7.05–6.96 (m, 2H)、5.37–5.27 (s, 4H)、3.89–

50

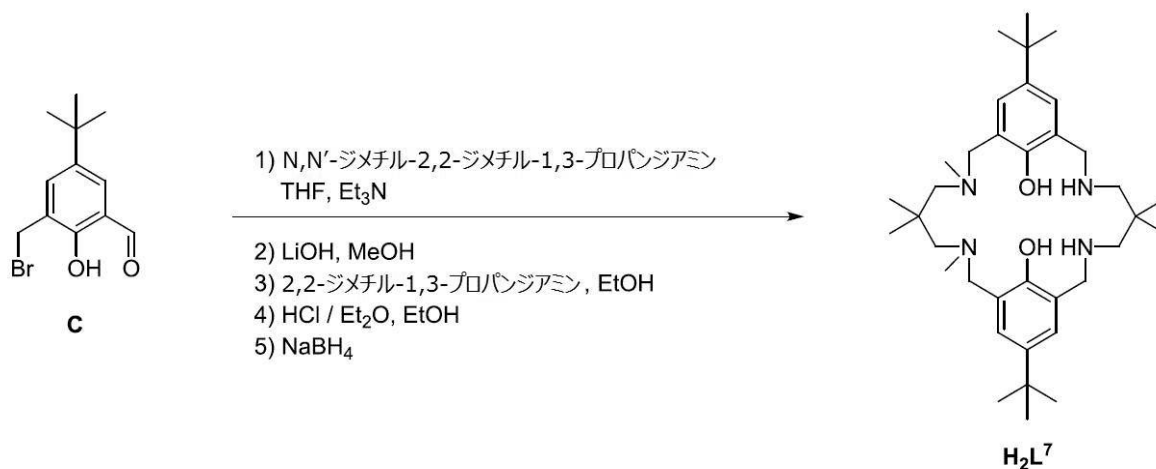
3.81 (s, 4H)、3.70–3.63 (s, 4H)、2.67–2.62 (s, 4H)、2.55–2.49 (s, 2H)、1.35 (s, 18H)、0.99–0.90 (s, 6H)。

【0287】

実施例4：不斉配位子 H_2L^7 の合成

【0288】

【化67】



10

20

【0289】

不斉配位子 H_2L^7 は以下の方法を使用して調製された：

Cは、数滴の触媒量の H_2SO_4 を用いて4-tert-ブチルサリチルアルデヒド（129mmol）をHBr（48%水溶液、970mmol）中でホルムアルデヒド（193mmol）と70℃で16時間反応させることにより調製された。該溶液は冷却され、希釈され、塩化メチレン（30mL）で抽出されてCを生じた。

【0290】

N,N'-ジメチル-2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミンは、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン（166mmol）のギ酸エチル（80mL）との反応及びその後のジエチルエーテル（250mL）中の $LiAlH_4$ （10g）を用いた還元によって調製された。

30

【0291】

3-(ブロモメチル)-2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンズアルデヒドであるC（48.4mmol）のTHF（40mL）中の溶液は、N,N'-ジメチル-2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン（22.0mmol）のTHF（20mL）中の攪拌溶液に添加されて、黄色の懸濁液を生じた。トリエチルアミン（61.6mmol）のTHF（10mL）中の溶液が滴加された。反応混合物は2時間攪拌され、その時間の後にEtOAcと水との間で分配された。有機抽出物が合わせられ、 Na_2SO_4 で脱水されてから蒸発乾固されて橙色の油状物を生じた。この粗製生成物はMeOH（50mL）に溶解され、LiOH（88mmol）のMeOH（75mL）中の溶液で処理された。そのまま一晩放置された後、黄色の結晶性沈澱が濾別によって分離され、氷冷MeOHで洗浄され、高真空下で一晩乾燥された。これにより黄色の微晶質の固体（27.6mmol）が生じた。後者の黄色の微晶質の固体（3.49mmol）の懸濁液に2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン（3.52mmol）のEtOH（18mL）中の溶液が6時間かけて滴加され、結果として生じた黄色の溶液はさらに8時間攪拌された。溶媒が完全に除去され、黄色の固形残留物はペンタン中に懸濁されて濾別によって回収され、ペンタンで洗浄され、高真空下で2時間乾燥された。これにより黄色の粉体（2.8mmol）が生じた。この黄色の粉体の乾燥EtOH中の懸濁液がジエチルエーテル中のHCl溶液（2M）で処理された。次に、固体の $NaBH_4$ が一度に添加された。結果として生じた白色の懸濁液はRTで1時間攪拌され、次いで $NaHCO_3$ （2M水溶液）と

40

50

DCMとの間で分配された。有機相が分離されて Na_2SO_4 で脱水され、次いで蒸発乾固されて H_2L^7 を生じた。

【0292】

H_2L^7 : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.05–6.95 (m, 4H)、5.37–5.27 (s, 4H)、3.81–3.74 (s, 4H)、3.72–3.65 (s, 4H)、2.52–2.45 (s, 4H)、2.45–2.40 (s, 4H)、2.29–2.24 (s, 6H)、1.34–1.24 (s, 18H)、1.01–0.92 (d, $J = 5.5$ Hz, 6H)。

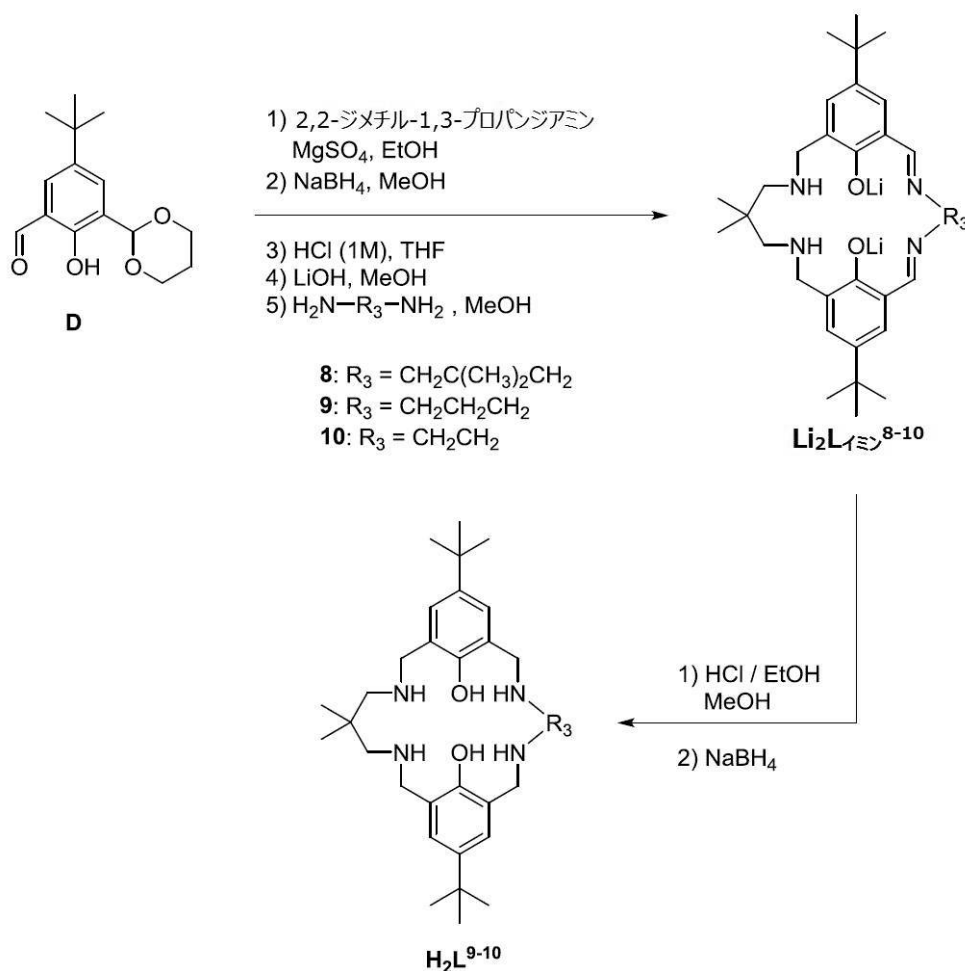
【0293】

実施例5：不斉配位子 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{イミン}}^{8-10}$ 及び $\text{H}_2\text{L}^{9-10}$ の合成

10

【0294】

【化68】



20

30

【0295】

不斉配位子 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{イミン}}^{8-10}$ 及び $\text{H}_2\text{L}^{9-10}$ は以下の方法を使用して調製された：

40

〔 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{イミン}}^{8-10}$ の調製〕：D (56.3 mmol) の EtOH (500 mL) 中の溶液に、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (28.2 mmol) 及び MgSO_4 (281.5 mmol) が添加された。反応混合物は、RTで3時間攪拌された。この時間の後、反応媒体が濾別され、濾過ケーキはDCMで洗浄され、母液を減圧下で蒸発させて黄色固形物を生じた。後者はMeOH中に可溶化され、反応溶液は0℃に冷却された。 NaBH_4 (258.0 mmol) が小分けにして添加された。反応混合物はRTで一晩攪拌された。この時間の後、溶媒を減圧下で蒸発させた。DCM及び水が添加され、相が分離され、水相はDCMで抽出された。有機質層が合わされて Na_2SO_4 で脱水された。溶媒を減圧下で蒸発させて生成物を生じ、これは再結晶によって精製された

50

(DCM/MeOH、20.9 mmol)。この精製された生成物(17.5 mmol)のTHF(200 mL)中の溶液に、HCl(1 M、400 mL)が添加された。反応混合物は一晩還流された。この時間の後、DCMが添加され、相が分離され、水相はDCMで抽出された。有機質層が合わされてNa₂SO₄で脱水された。溶媒を減圧下で蒸発させて粗製生成物を生じ、これは再結晶によって精製された(DCM/ヘプタン、15.9 mmol)。後者の生成物(9 mmol)は次にMeOH(150 mL)中で可溶化され、LiOH(36 mmol)が添加された。反応混合物はRTで1時間攪拌された。この時間の後に黄色の沈殿物が生じており、濾別によって回収され、氷冷MeOHで洗浄された。この黄色の生成物(1等量)のMeOH中の懸濁液に、適切なジアミン(2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン又はエチレンジアミン、1等量)のRTのMeOH中の溶液が、1滴ずつ6時間かけて添加された。次いで反応混合物はRTで一晩攪拌された。この時間の後に黄色の沈殿物が生じており、濾別によって回収され、氷冷MeOHで洗浄された。生成物はLi₂L_{イミン}⁸⁻¹⁰であると同定された。

10

【0296】

[H₂L⁹⁻¹⁰の調製] : Li₂L_{イミン}⁹⁻¹⁰(1等量)のMeOH中の懸濁液に、HCl(EtOH中の1.25 M、6等量)及びNaBH₄(20等量)が添加された。反応混合物はRTで一晩攪拌された。この時間の後、溶媒を減圧下で蒸発させた。DCM及び水が添加され、相が分離され、水相はDCMで抽出された。有機質層が合わされ、塩水で洗浄され、Na₂SO₄で脱水された。溶媒が減圧下で蒸発されてH₂L⁹⁻¹⁰が生じた。

20

【0297】

H₂L⁹ : ¹H NMR(400 MHz、CDCl₃) δ 6.96(d、J=2.5 Hz、2H)、6.95(d、J=2.5 Hz、2H)、3.83(s、8H)、2.65(t、J=6.5 Hz、4H)、2.51(s、4H)、1.78-1.73(m、2H)、1.25(s、18H)、1.01(s、6H)。

【0298】

MS(ESI) m/z : 525.4 ([M+H]⁺、100%)。

H₂L¹⁰ : ¹H NMR(400 MHz、CDCl₃) δ 6.97(d、J=2.5 Hz、2H)、6.95(d、J=2.5 Hz、2H)、3.82(s、4H)、3.80(s、4H)、2.84(s、4H)、2.52(s、4H)、1.26(s、18H)、0.97(s、6H)。MS(ESI) m/z : 511.3 ([M+H]⁺、100%)。

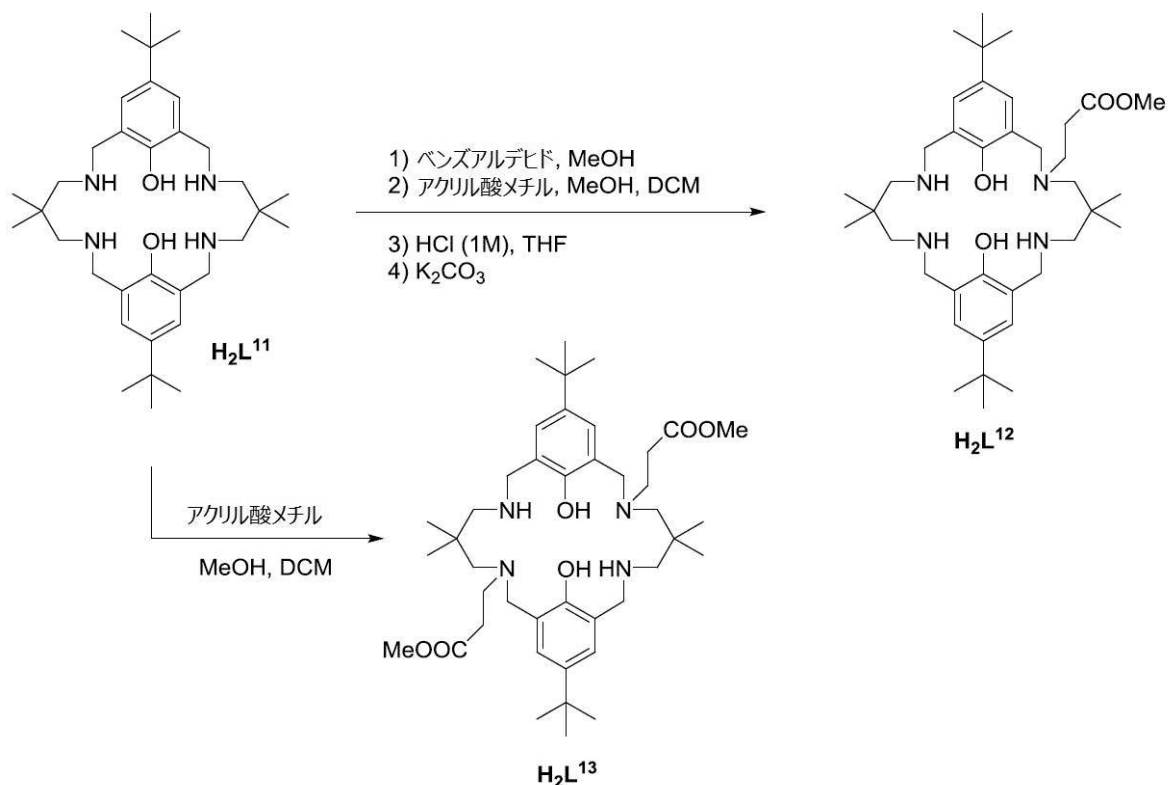
30

【0299】

実施例6 : 不斉配位子H₂L¹²⁻¹³の合成

【0300】

【化 6 9】



10

20

【0301】

不斉配位子 H_2L^{12-13} は以下の方法を使用して調製された：

H_2L^{11} の調製については実施例 1 を参照されたい。

【 H_2L^{12} の調製】： H_2L^{11} (5.4 mmol) の MeOH (100 mL) 中の溶液にベンズアルデヒド (6.5 mmol) が添加され、反応物は RT で 3 時間攪拌された。生じた白色の沈殿物は濾別によって分離され、冷 MeOH (3.78 mmol) で洗浄された。この白色生成物 (0.78 mmol) の MeOH (10 mL) 及び DCM (5 mL) 中の溶液はアクリル酸メチル (0.94 mmol) で処理され、反応物は RT で 16 時間攪拌され、その後溶媒が減圧下で除去されて白色粉体 (0.74 mmol) が生じた。この白色粉体 (0.14 mmol) の THF (10 mL) 中の溶液に、1 M の HCl 水溶液が pH 3 になるまで添加され (約 4 mL)、反応物は RT で 3 時間攪拌された。K₂CO₃ 水溶液を用いた中和とその後の DCM を用いた抽出により、 H_2L^{12} (0.04 mmol) が得られた。

30

【0302】

MS (ES/C I) m/z : 639.4 ([M+H]⁺, 100%)。

IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, ニート法) : 3300、2955、2907、2869、1741、1611、1465、1395、1362、1298、1216。

40

【0303】

【 H_2L^{13} の調製】： H_2L^{11} (9.0 mmol) の MeOH (125 mL) 中の溶液にアクリル酸メチル (19.0 mmol) が添加され、反応物は RT で 16 時間攪拌された。形成された白色固形物は濾別によって分離され、冷 MeOH で洗浄された。高温 EtOH からの再結晶により H_2L^{13} が得られた。

【0304】

H_2L^{13} : ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 (d, J = 2.5 Hz, 2H)、6.75 (d, J = 2.5 Hz, 2H)、3.75 (s, 6H)、3.42 (br s, 4H)、3.20 (br s, 4H)、2.94 (br s, 4H)、2.69 (t, J = 2.7 Hz, 4H)、2.32 (br s, 4H)、1.42 (s, 1

50

8 H)、0.88 (s、12 H)、0.24 (br s、4 H)。

【0305】

MS (ESI) m/z : 725.3 ($[M]^+$, 100%)

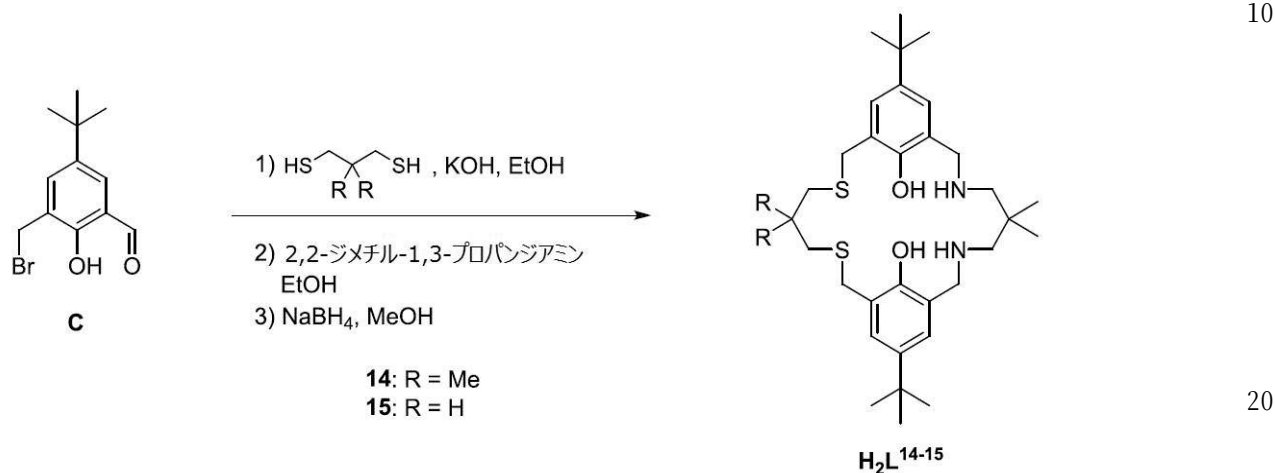
IR (cm⁻¹、ニート法): 3301、2955、2907、2869、1741、1480、1216、1100。

【0306】

実施例7: 不斉配位子 H_2L^{14-15} の合成

【0307】

【化70】



【0308】

配位子 H_2L^{14-15} は以下の方法によって調製された:

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンチオール (5 mmol) は、攪拌されかつ脱気された KOH (20 mmol) のエタノール (50 ml) 中の溶液に添加された。この混合物は、全ての成分が均一溶液を形成するまで攪拌された。その後、C (10 mmol) が固形物として反応液に添加されたが、これはゆっくり溶解して鮮黄色の溶液を形成する。反応液は、窒素雰囲気下にて 20 時間攪拌された。その後、反応混合物が酸性 (pH ~ 2) に達して白色の懸濁液を形成するまで、1 M の HCl (水溶液) が添加された。この混合物は DCM で抽出され、有機抽出物は合わされて減圧下で濃縮され、油状物が得られた。これはシリカで精製された。この精製された油状物 (2.8 mmol) の MeOH (200 ml) 中の攪拌溶液に、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン (3.4 mmol) の MeOH (100 ml) 中の溶液が、大気中で RT にて滴加された。この反応物は RT で 20 時間攪拌され、その間に黄色の沈殿物が形成された。沈殿物は濾別によって回収され、冷 MeOH で洗浄されて、黄色固形物が得られた。この黄色の生成物 (1.9 mmol) の MeOH 溶液 (50 ml) が窒素下で調製され、RT で攪拌された。窒素流の下で、NaBH₄ (19.0 mmol) が固形物として少量ずつ添加され、混合物はさらに 16 時間攪拌された。その後、結果として生じた無色の溶液は、水を添加することによって反応停止された。この混合物は EtOAc で抽出され、有機画分が合わされて水及び飽和 NaCl 水溶液で洗浄され、全ての揮発性物質が減圧下で除去されて H_2L^{14} が得られた。

30

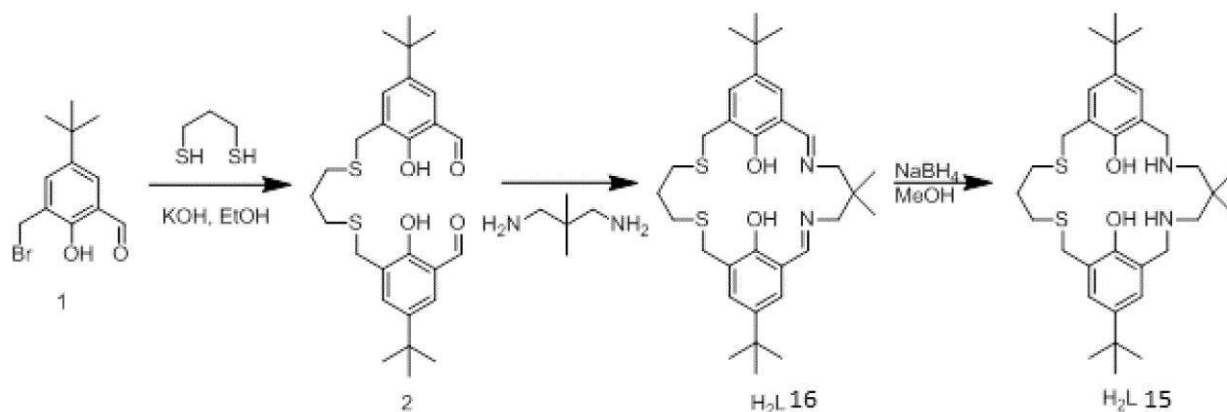
【0309】

H_2L^{14} : ¹H NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ 7.16 (m, 2 H)、6.89 (m, 2 H)、3.93 (m, 2 H)、3.71 (m, 6 H)、2.56 (s, 4 H)、2.50 (s, 4 H)、1.26 (s, 18 H)、0.98 (d, 12 H)

MS (CI) m/z : 587.4 $[M+H]^+$ 。

【0310】

【化 7 1】



10

【0311】

1, 3-プロパンジチオール (0.56 mL、5.5 mmol) は通風室で EtOH (50 mL) に溶解された。C (3 g、11.1 mmol) の EtOH (50 mL) 中の溶液が 15 分かけて滴加され、該混合物は一晩攪拌された。溶媒が真空下で除去され、蒸留水 (50 mL) が添加された。生成物は DCM (2 × 30 mL) で抽出され、NaSO₄ で脱水され、溶媒は真空下で除去された。生成物はカラムクロマトグラフィー (95 : 5 のシクロヘキサン : EtOAc) によって精製され、淡黄色の油状物が得られた (54 %)。¹H NMR (CDCl₃) δ : 11.22 (s、2H)、9.90 (s、2H)、7.60 (d、2H)、7.45 (d、2H)、3.79 (s、4H)、2.61 (t、4H)、1.93 (q、2H)、1.35 (s、18H)。

20

【0312】

この半環状の大員環化合物 (half macrocycle) (0.484 g、0.99 mmol) は MeOH (35 mL) に溶解された。2, 2-ジメチル-1, 3-プロパン (0.12 mL、0.99 mmol) の MeOH (25 mL) 中の溶液が 30 分かけて滴加され、該溶液は一晩攪拌された。黄色の沈殿物が濾別されて MeOH で洗浄された。¹H NMR (CDCl₃) δ : 13.74 (br s、2H)、8.34 (s、2H)、7.37 (s、2H)、7.17 (s、2H)、3.83 (s、4H)、3.48 (s、4H)、2.64 (t、4H)、1.98 (m、2H)、1.31 (s、18H)、1.08 (s、6H)。

30

【0313】

この黄色の沈殿物 (0.25 g、0.44 mmol) が乾燥 MeOH (50 mL) に溶解された後、NaBH₄ (0.2 g、4.4 mmol) が小分けにして添加された。該溶液は 2 時間攪拌され、その後溶媒が真空下で除去された。水 (50 mL) がこの粗製物に添加され、AcOH の滴加により pH が 6 ~ 7 となされた。生成物 (H₂L¹⁵) は DCM (2 × 25 mL) で抽出され、NaSO₄ で脱水され、溶媒が真空下で除去された。

【0314】

¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.22 (s、2H)、6.88 (s、2H)、4.01 (s、4H)、3.66 (s、4H)、2.50 (s、4H)、2.38 (t、4H)、1.6 (q、2H)、1.29 (s、18H)、1.06 (s、6H)。¹³C NMR (CDCl₃) δ : 153.3、141.6、126.6、125.3、123.8、121.0、57.6、54.0、34.7、34.0、31.6、30.3、29.8、29.5、24.5。ESI-MS : 559.3 ([M+H]⁺、100%)。

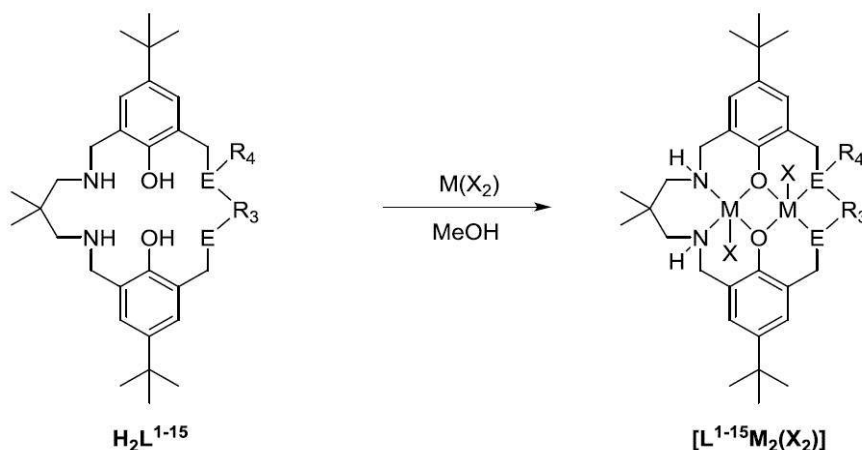
40

【0315】

実施例 8 : [L¹⁻¹⁵M₂(X₂)] 触媒の合成

【0316】

【化 7 2】



10

【0317】

錯体 $[\text{L}^{1-15}\text{M}_2(\text{X}_2)]$ は以下の方法を使用して調製された：

〔基本手順〕：MeOH中の $\text{H}_2\text{L}^{1-15}$ （1等量）の懸濁液に、適切な金属先駆体 $\text{M}(\text{X})_2$ （2等量； $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が添加された。反応混合物はRTで一晩攪拌された。この時間の後、溶媒を蒸発させ、過剰量の水／AcOHがトルエンを用いた共沸留去によって除去されて、所望の錯体 $[\text{L}^{1-15}\text{M}_2(\text{X})_2]$ が生じた。

20

【0318】

$[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ ：MS(ES)m/z：741.3 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$ 、100%)。

IR($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 cm^{-1} 、ニート法)：1581、1410。

【0319】

$[\text{L}^2\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ ：MS(ES/CI)m/z：753.2 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$ 、100%)。

IR($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 cm^{-1} 、ニート法)：1581、1413。

【0320】

$[\text{L}^2\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ ：MS(ES/CI)m/z：751.2 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$ 、100%)。

IR($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 cm^{-1} 、ニート法)：1603、1383。

30

【0321】

$[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ ：MS(ES/CI)m/z：767.2 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$ 、100%)。

IR($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 cm^{-1} 、ニート法)：1581、1413。

【0322】

$[\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ ： ^1H NMR(400MHz、MeOD) δ 7.02 (m、4H)、3.74 (d、 $J=18.9\text{Hz}$ 、4H)、3.6 (d、 $J=8.9\text{Hz}$ 、4H)、2.46 (d、 $J=8.7\text{Hz}$ 、4H)、2.44 (m、2H)、2.41 (d、 $J=8.7\text{Hz}$ 、2H)、1.90 (s、6H)、1.54 (m、2H)、1.30 (s、9H)、1.28 (s、9H)、0.96 (s、6H)、0.95 (s、6H)、0.84 (t、 $J=7.3\text{Hz}$ 、3H)。

40

【0323】

MS(ES/CI)m/z：685.3 ($[\text{M}-2\text{OAc}]^+$ 、100%)。

IR($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 cm^{-1} 、ニート法)：1607、1395。

$[\text{L}^4\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ ：MS(ES/CI)m/z：781.2 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$ 、100%)。

【0324】

50

IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1581、1413。

$[\text{L}^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 739. 2 ($[\text{M}-2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 100%)。

【0325】

IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1581、1414。

$[\text{L}^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 7.01 (s, 4H)、4.00 (d, $J=3.6$ Hz, 2H)、3.97 (d, $J=3.7$ Hz, 2H)、3.27 (d, $J=12.0$ Hz, 2H)、3.21 (d, $J=12.0$ Hz, 2H)、3.05–2.99 (m, 2H)、2.79–2.70 (m, 4H)、2.64 (d, $J=11.6$ Hz, 2H)、1.94–1.76 (m, br, 4H)、1.25 (s, 18H)、1.23 (s, 3H)、1.01 (s, 3H)。

10

【0326】

MS (ESI) m/z : 615. 3 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$, 100%)

。

$[\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 683. 2 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$, 100%)。IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1566、1477。

【0327】

$[\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 683. 2 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$, 100%)。IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1566、1477。

20

【0328】

$[\text{L}^{10}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 669. 1 ($[\text{M}-2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 100%)。IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1566。1477。

【0329】

$[\text{L}^{13}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 855. 2 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- - 2\text{CH}_3 + \text{HCO}_2^-]^+$, 100%)、809. 2 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- - 2\text{CH}_3 + \text{HCO}_2^-]^+$, 80%)。

【0330】

IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1573、1480。

$[\text{L}^{14}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1566 及び 1413。

【0331】

$[\text{L}^{15}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: MS (ESI) m/z : 717 ($[\text{M}-2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$, 100%)。

IR ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1} , ニート法) : 1562 及び 1410。

【0332】

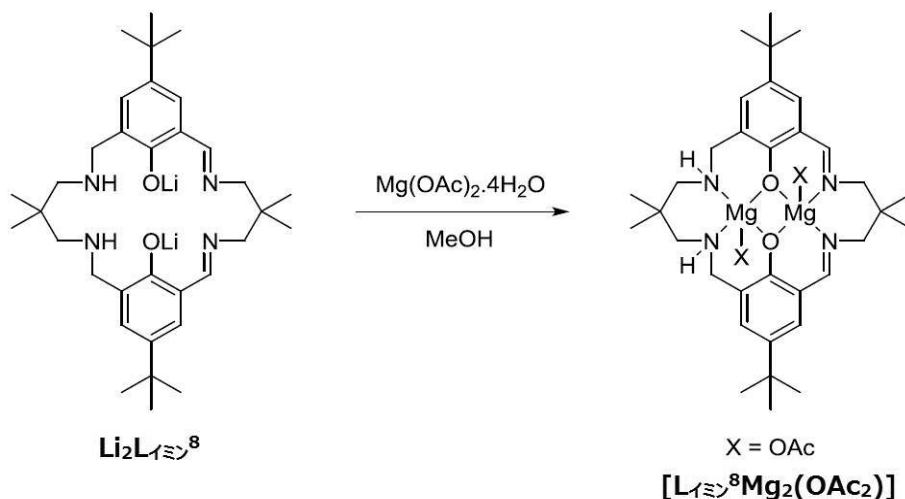
実施例 9 : $[\text{L}_{\text{イミソ}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ 錯体の合成

【0333】

30

40

【化 7 3】



10

【0334】

錯体 $[\text{L}_{\text{イミン}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ は以下の方法を使用して調製された：

$[\text{L}_{\text{イミン}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ の調製： $\text{Li}_2\text{L}_{\text{イミン}}^8$ （1 等量）の MeOH 中の懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （2 等量）が添加された。反応混合物は RT で一晩攪拌された。この時間の後、溶媒を蒸発させた。ペンタンが添加され、反応混合物は濾過された。濾液を蒸発濃縮し、錯体 $[\text{L}_{\text{イミン}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ を淡黄色の固形物として生じた。

20

【0335】

$\text{L}_{\text{イミン}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$ ： ^1H NMR（400 MHz、 CD_3OD ） δ 8.13（d、 $J = 2.0$ Hz、2H）、7.31（d、 $J = 2.7$ Hz、2H）、7.26（d、 $J = 2.7$ Hz、2H）、4.09–4.03（m、4H）、3.31–3.26（m、2H）、2.86–2.79（m、2H）、2.66（d、 $J = 11.3$ Hz、2H）、2.22–2.14（m、2H）、1.90–1.40（s、br、6H）、1.31（s、18H）、1.21（s、3H）、1.16（s、3H）、1.14（s、3H）、1.02（s、3H）。

30

【0336】

MS（ESI） m/z ：639.3（ $[\text{M} - 2\text{AcO}^- + \text{HCO}_2^-]^+$ 、100%）。

実施例 10：100℃及び0.01 mmol の $[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$ における CO_2 及び CHO の重合

$[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$ （0.01又は0.025 mmol）はシュレンク内においてシクロヘキセンオキシド（25又は50 mmol）に溶解された。この容器は脱気され、 CO_2 （ 10^5 Pa（1 バール））で満たされ、磁気攪拌しながら適切な時間100℃に加熱されて、ポリ（シクロヘキセンカルボナート）が得られた。重合体は>99%のカルボナート結合を含有し、かつ全例において>99%の選択性で生成された。N-置換を有する不斉配位子 L1–L4 は、優れた活性、生産性（ターンオーバー数）及び低添加量での活性を実証する。全ての不斉錯体が、卓越したポリマー選択性、低圧下での活性、及び多分散性の幅が小さいポリマーを実証する。結果は表 1 に示されている。

40

【0337】

【表 1】

触媒	触媒： CHO	CHO 体積 (mL)	T (°C)	P (バー ル)	時間 (h)	変換率 (CHOに対す る PCHC + 環 状化合物)	選択性	TON	TOF	PDI	Mn
$[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:5000	5	100	1	3	44%	100%	2203	734	1.254	12600
$[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:1000	2.5	100	1	1.17	51.8	99.9%	518	443	1.018/ 1.051	16300 / 9200
$[\text{L}^2\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:5000	5	100	1	3	44%	100%	2212	737	1.29	13100
$[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:5000	5	100	1	3	47%	100%	2370	790	1.234	12900
$[\text{L}^4\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:5000	5	100	1	3	48%	100%	2381	794	1.241	12900
$[\text{L}^{\text{イミシ}}\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$	1:1000	2.5	100	1	4	32.55%	100%	326	81		
$[\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$	1:1000	2.5	100	1	3	27.9%	99.5%	279	93	1.042/ 1.095	12700 / 5300
$[\text{L}^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$	1:1000	2.5	100	1	3	43.23%	100%	432	144	1.035/ 1.196	20400 / 6600

表 1: $[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$ を用いた CHO 及び CO_2 の共重合

【0338】

実施例 11: $[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$ を用いた 130 °C かつ 高圧における CO_2 及び CHO の重合

$[\text{L}^x\text{M}_2(\text{OAc})_2]$ (0.0148 mmol) が乾燥したシュレンクチューブに加えられ、真空下で 60 分間乾燥された。 CHO (15 mL、148.26 mmol) が

10

20

30

40

50

シリンジによって N_2 下で添加され、混合物は圧力 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ （0.2バール）の CO_2 下にて反応器に移された。反応容器は 130°C に加熱され、次いで 10^6 Pa （10バール）まで圧力をかけられて1～2時間攪拌され、その後容器は 5°C に冷却され、圧力がゆっくり解放され、GPC／NMR分析のための試料が採取された。結果は表2に示されている。

【0339】

【表 2】

触媒	触媒： CHO	CHO 体積 (mL)	T (°C)	P (バー ル)	時間 (h)	変換率 (CHOに対す る PCHC + 環 状化合物)	選択性	TON	TOF	PDI	Mn
$[L^{11}Mg_2(OAc)_2]$	1:1000 0	15	130	10	2	44.2%	100%	4420	2210	1.192	15100
$[L^{11}Ni_2(OAc)_2]$	1:1000 0	15	130	10	2	51.6%	98.5%	5156	2578	1.264	29400
$[L^1Ni_2(OAc)_2]$	1:1000 0	15	130	10	1	44.5%	99.8%	4450	4450	1.234	21300

表2: 1:10,000 の添加量における CHO 及び CO₂ (10 バール) の共重合に関する同一条件下での等量の Ni 及び Mg 錯体の触媒活性の比較

【0340】

対称性のマグネシウム触媒 $[L^{11}Mg_2(OAc)_2]$ 及びニッケル触媒 $[L^{11}Ni_2(OAc)_2]$ は十分に機能し、かつ高い選択性及び活性 (TOF) を有するのに対し、不斉触媒 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ はさらに優れた活性を有し、かつ半分の時間に

10

20

30

40

50

等しいターンオーバー数をもたらす。これは、不斉触媒が対称性の触媒を越えてもたらすことが可能な予期せぬ利点を明白に実証している。

【0341】

実施例12：[LM₂(OAc)₂]を用いたCO₂及びPOの重合

[L^xM₂(OAc)₂] (0.0043~0.21mmol)はシュレンクチューブ内でプロピレンオキシド(211mmol)に溶解され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパー(Parr)圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器はCO₂で満たされ(2×10⁶Pa(20バール))、所望の温度℃に加熱された。溶液は機械的に所望の時間攪拌されて、高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えたポリ(プロピレンカルボナート)を白色固形物として生じた。触媒は優れた活性を示し、高収量のポリマーを生産した。この触媒は、対称性の触媒[L¹¹Ni₂(OAc)₂]と比較して著しく改善された選択性及び活性を実証し、はるかに低い触媒添加量で使用されることが可能であった。結果は表3に示されている。

【0342】

【表3】

触媒	触媒: PO	T (°C)	P (バール)	時間 (h)	ポリマー 選択性	ポリマー 収量	PDI	Mn
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:5000	80	20	9	85%	6.8g	1.027 / 1.032	34000 / 16900
[L ² Ni ₂ (OAc) ₂]	1:5000	80	20	9	89%	8g	1.027 / 1.030	42600 / 21200
[L ³ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:5000	80	20	9	87%	7.8g	1.025 / 1.028	38900 / 19300
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	70	20	16	87%	19g	1.034 / 1.030	44500 / 22300
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:50000	90	20	16	80%	2.2g	1.1	19700
[L ⁷ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	80	20	1	90%	8.5g	1.02/ 1.03	17000 /8600
[L ¹¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	80	20	16	75%	10.4g	1.12	15200

表3: [LM₂(OAc)₂]を用いたPO及びCO₂の共重合

10

20

30

40

50

【0343】

実施例13：開始剤PPG-425の存在下における $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ を用いた CO_2 及びPOの重合

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$ (0.21mmol) 及びPPG-425 (4.3mmol) はシュレンクチューブ内でプロピレンオキシド (211mmol) に溶解され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパワー圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器は CO_2 で満たされ (2×10^6 Pa (20バール))、80℃に加熱された。溶液は機械的に6時間攪拌されて、高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えた透明な粘性油状物としてポリ (プロピレンカルボナート) ジオール (9.2g) を生じた。

10

【0344】

実施例14：開始剤1, 6-ヘキサンジオールの存在下における $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ を用いた CO_2 およびPOの重合

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$ (0.21mmol) 及び1, 6-ヘキサンジオール (8.4mmol) はシュレンクチューブ内でプロピレンオキシド (211mmol) に溶解され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパワー圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器は CO_2 で満たされ (2×10^6 Pa (20バール))、80℃に加熱された。溶液は機械的に12時間攪拌されて、高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えた透明な粘性油状物としてポリ (プロピレンカルボナート) ジオール (6.4g) を生じた。

20

【0345】

実施例15：溶媒トルエンの存在下における $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ を用いた CO_2 及びPOの重合

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$ (0.021mmol) はシュレンクチューブ内でプロピレンオキシド (106mmol) に溶解され、さらに7.5mLの乾燥トルエンが添加され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパワー圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器は CO_2 で満たされ (2×10^6 Pa (20バール))、80℃に加熱された。溶液は機械的に16時間攪拌されて、ポリ (プロピレンカルボナート) のトルエン溶液を生じたが、これは高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えた白色粉体として単離された (5g)。

30

【0346】

実施例16：溶媒n-酢酸ブチルの存在下における $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ を用いた CO_2 及びPOの重合

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$ (0.021mmol) はシュレンクチューブ内でプロピレンオキシド (106mmol) に溶解され、さらに7.5mLの乾燥n-酢酸ブチルが添加され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパワー圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器は CO_2 で満たされ (2×10^6 Pa (20バール))、80℃に加熱された。溶液は機械的に16時間攪拌されて、ポリ (プロピレンカルボナート) のn-酢酸ブチル溶液を生じたが、これは高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えた白色粉体として単離された (4.7g)。

40

【0347】

実施例17： $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ を用いた CO_2 及びtert-ブチルグリシジルエーテルの重合

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$ (0.105mmol) はシュレンクチューブ内でtert-ブチルグリシジルエーテル (105mmol) に溶解され、該溶液は予め乾燥させた100mL容のステンレス鋼のパワー圧力容器へとシリンジを使用して移された。容器は CO_2 で満たされ (2×10^6 Pa (20バール))、80℃に加熱された。溶液は機械的に16時間攪拌されて、ポリ (tert-ブチルエーテル1, 2-グリセロールカルボナート) を生じたが、これは高いポリマー選択性及び>99%のカルボナート結合を備えた白色粉体として単離された (8.6g)。

50

【0348】

本明細書中（添付の特許請求の範囲、要約書及び図面をいずれも含む）に開示された特徴の全て、及び／又は、同じように開示された任意の方法又は方法のステップの全ては、そのような特徴及び／又はステップのうち少なくともいくつかが相互に排他的である組み合わせを除き、いかなる組み合わせにも組み合わせることができる。

【0349】

本明細書中（添付の特許請求の範囲、要約書及び図面をいずれも含む）に開示された特徴はそれぞれ、そうでないことが明示されないかぎり、同一、等価又は類似の目的にかなう別の特徴に置き替えられることができる。よって、そうでないことが明示されないかぎり、開示された特徴はそれぞれ、総括的な一連の等価又は類似の特徴のうちの一例にすぎない。

10

【0350】

本発明は前述の実施形態の詳細に限定はされない。本発明は、本明細書中（添付の特許請求の範囲、要約書及び図面をいずれも含む）に開示された特徴のうち任意の新規なもの若しくは任意の新規な組み合わせに、又は同じように開示された任意の方法若しくは方法のステップのうち任意の新規なもの若しくは任意の新規な組み合わせにも及ぶ。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/052114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/18 B01J31/22 C08G64/34
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Kausik K Nanda ET AL: "Formation of Mixed Spin-state Macrocyclic Dinickel(ii) Complexes through Variation of Hole Size", J. CHEM. SOC. DALTON TRANS, 1993, 1993, pages 2515-2520, XP055221810, Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.rsc.org/en/content/article/pdf/1993/dt/dt9930002515?page=search [retrieved on 2015-10-16] page 2515; compounds H2L2, 2, 4 abstract ----- -/--	1,2,7,8, 14-18, 20-22, 24,25, 27,28, 32-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2015

Date of mailing of the international search report

27/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2015/052114

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUICHIRO ARATAKE ET AL: "Dinuclear nickel(II) complexes of a series of dinucleating macrocycles with similar or dissimilar coordination sites: synthesis, structure and physicochemical property", INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 212, no. 1-2, 1993, pages 183-190, XP055221347, NL ISSN: 0020-1693, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)92324-7 Scheme 1, ligands I, II; page 183 page 183, right-hand column, last paragraph - page 184, left-hand column, paragraph 1; compounds 2-4 abstract -----	1,2,7,8, 14-18, 20-28, 32-35
X	MICHAEL R. KEMBER ET AL: "Highly Active Di- and Trimetallic Cobalt Catalysts for the Copolymerization of CHO and CO 2 at Atmospheric Pressure", MACROMOLECULES, vol. 43, no. 5, 9 March 2010 (2010-03-09), pages 2291-2298, XP055221813, US ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma902582m	49
A	page 2291, right-hand column, last paragraph page 2292; figure 1; compounds 1,3 table 5 abstract -----	1-48,50
X	ANTOINE BUCHARD ET AL: "A bimetallic iron(iii) catalyst for CO2/epoxide coupling", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 47, no. 1, 27 September 2010 (2010-09-27), pages 212-214, XP055019805, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c0cc02205e	49
A	page 27 Scheme 2, compound 1; abstract -----	1-48,50
X	WO 2009/130470 A1 (IMP INNOVATIONS LTD [GB]; WILLIAMS CHARLOTTE K [GB]; KEMBER MICHAEL [G] 29 October 2009 (2009-10-29) Structures on page 6; page 1, line 27 - page 2, line 9 page 16 - page 23; claims 1-6,11-15 ----- -/--	1-29, 32-37, 39-50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2015/052114

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jun Nishio ET AL: "complexes of a phenol-based dinucleating macrocycle with dissimilar 4-and 5-coordination sites", 21 Heterodinuclear Ni(II)M(II) (M= Pb, 1994, 1994, pages 27-32, XP055221820, Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002016939303779A/pdf?md5=f39972b3ec082d2f5b9f977dbf6ed183&pid=1-s2.0-002016939303779A-main.pdf [retrieved on 2015-10-16] page 27; figure 1 table 1; compounds 2-7 abstract -----	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/052114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009130470 A1	29-10-2009	AU 2009239767 A1	29-10-2009
		EP 2285490 A1	23-02-2011
		ES 2496180 T3	18-09-2014
		JP 5681096 B2	04-03-2015
		JP 2011518911 A	30-06-2011
		JP 2015045013 A	12-03-2015
		US 2011118435 A1	19-05-2011
		US 2015051370 A1	19-02-2015
		WO 2009130470 A1	29-10-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 チャップマン、アンディ
イギリス国 SW4 7RL グレーター ロンドン ロンドン ブリクストン ファーランドール
ロード 85

(72)発明者 シャルトワール、アンソニー
イギリス国 W6 8HF グレーター ロンドン ロンドン クラクストン グローブ 42エ
イ

(72)発明者 リーランド、ジェームズ
イギリス国 SG8 9BL ハートフォードシャー ロイストン プリンシズ ミューズ 70

(72)発明者 ケンバー、マイケル
イギリス国 W13 9HS グレーター ロンドン ロンドン シーフোর্ド ロード 71エ
イ

(72)発明者 アドリアンセン、ルイス
イギリス国 SW7 2AZ グレーター ロンドン ロンドン インペリアル カレッジ ベッ
セマー ビルディング レベル 1 エコニック テクノロジーズ リミテッド内

Fターム(参考) 4C036 AD02 AD12 AD16 AD19 AD27

4C050 AA03 AA08 BB08 CC12 EE04 FF02 GG03 HH01

4J029 AA00 AB05 AD01 AD10 HC06 HC07 JF131 JF561 KC01 KE09