

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成30年8月30日(2018.8.30)

【公表番号】特表2017-523038(P2017-523038A)

【公表日】平成29年8月17日(2017.8.17)

【年通号数】公開・登録公報2017-031

【出願番号】特願2017-504029(P2017-504029)

【国際特許分類】

B 01 J	37/04	(2006.01)
B 01 J	31/22	(2006.01)
C 07 F	19/00	(2006.01)
C 07 C	45/00	(2006.01)
C 07 C	49/04	(2006.01)
C 07 F	15/06	(2006.01)
C 07 F	5/06	(2006.01)

【F I】

B 01 J	37/04	1 0 2
B 01 J	31/22	Z
C 07 F	19/00	
C 07 C	45/00	
C 07 C	49/04	A
C 07 F	15/06	
C 07 F	5/06	E

【手続補正書】

【提出日】平成30年7月17日(2018.7.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

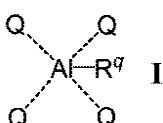
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式Iの化合物を、中性金属カルボニル化合物と接触させてアルミニウムベースのカルボニル化触媒およびケトンを生成するステップを含む、方法 [ここで、
前記式Iの化合物は、

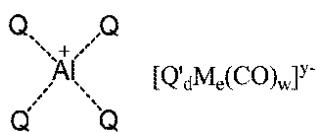
【化2】



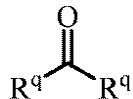
であり、

前記中性金属カルボニル化合物は、Q_d M_e (CO)_w であり、
前記アルミニウムベースのカルボニル化触媒は、

【化3】

であり、そして、前記ケトンが

【化18】

であり、式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q は、任意選択で置換されている $C_{1\sim 12}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

Mは、金属原子であり、

Q'は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、存在する場合、ホスフィンリガンド、トリアリールホスфин、トリアルキルホスфин、ホスファイトリガンド、任意選択で置換されているシクロペンタジエニルリガンド、シクロペンタジエニル、またはペントメチルシクロペンタジエニルであり、

dは、0~8（両端を含む）の間の整数であり、

eは、1~6（両端を含む）の間の整数であり、

wは、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

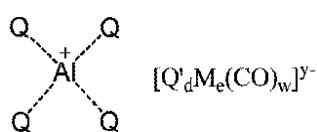
w'は、安定な中性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

yは、金属カルボニルアニオンの電荷である]。

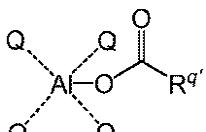
【請求項2】

次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化95】

式I'の化合物

【化96】



I'

を、式 $Q'^dM_e(CO)_w$ を有する中性金属カルボニル化合物と接触させるステップを含む、方法[式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

Mは、金属原子であり、

Q' は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、存在する場合、ホスフィンリガンド、トリアリールホスфин、トリアルキルホスфин、ホスファイトリガンド、任意選択で置換されているシクロペントジエニルリガンド、シクロペントジエニル、またはペンタメチルシクロペントジエニルであり、

d は、0 ~ 8 (両端を含む) の間の整数であり、

e は、1 ~ 6 (両端を含む) の間の整数であり、

w は、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

w' は、安定な中性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

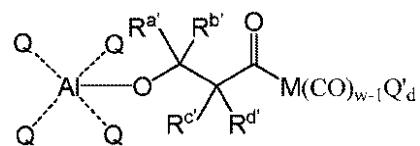
y は、金属カルボニルアニオンの電荷であり、

$R^{q'}$ は、-H、任意選択で置換されている $C_{1 \sim 4}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択される]。

【請求項 3】

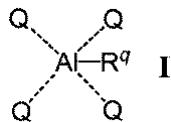
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化 25】



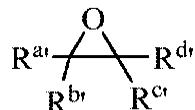
式 I の化合物

【化 98】



を、式 $Q'^d M_e (CO)_w$ を有する中性金属カルボニル化合物と、一酸化炭素および次式のエポキシドの存在下で接触させるステップを含む、方法

【化 99】



[式中、

Q は、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の 2 個または 2 個より多くの Q 基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q は、任意選択で置換されている $C_{1 \sim 12}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

M は、金属原子であり、

Q' は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、存在する場合、ホスフィンリガンド、トリアリールホスфин、トリアルキルホスфин、ホスファイトリガンド、任意選択で置換されているシクロペントジエニルリガンド、シクロペントジエニル、またはペンタメチルシクロペントジエニルであり、

d は、0 ~ 8 (両端を含む) の間の整数であり、

w は、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

w' は、安定な中性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

R^a' は、水素であるか、または $C_{1 \sim 30}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 30}$ ヘテロ脂肪族；6 ~ 10 員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 10 員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立

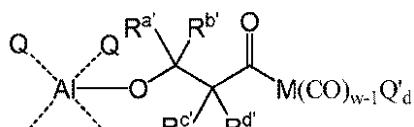
に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、

R^b' 、 R^c' 、および R^d' のそれぞれは、独立に、水素であるか、または $C_{1~12}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する $C_{1~12}$ ヘテロ脂肪族；6 ~ 10 員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 10 員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで(R^b' および R^c')、(R^c' および R^d')、ならびに(R^a' および R^b')のいずれかは、これらの介在する原子と一緒にになって、任意選択で置換されている C_3 ~ C_{14} 炭素環、任意選択で置換されている C_3 ~ C_{14} 複素環、任意選択で置換されている C_6 ~ C_{10} アリール、および任意選択で置換されている C_5 ~ C_{10} ヘテロアリールからなる群から選択される 1 個または 1 個より多くの環を形成することができる]。

【請求項 4】

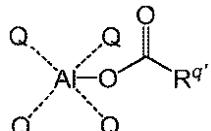
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化 100】



式 I' の化合物

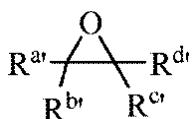
【化 101】



I'

を、式 $Q'^d M_e (CO)_w$ を有する中性金属カルボニル化合物と、一酸化炭素および次式のエポキシドの存在下で接触させるステップを含む、方法

【化 102】



[式中、

Q は、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の 2 個または 2 個より多くの Q 基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q' は、-H、任意選択で置換されている $C_{1~40}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

M は、金属原子であり、

Q' は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、存在する場合、ホスフィンリガンド、トリアリールホスфин、トリアルキルホスфин、ホスファイトリガンド、任意選択で置換されているシクロペンタジエニルリガンド、シクロペンタジエニル、またはペントメチルシクロペンタジエニルであり、

d は、0 ~ 8 (両端を含む) の間の整数であり、

w は、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

w' は、安定な中性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

R^a' は、水素であるか、または $C_{1~30}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する $C_{1~30}$ ヘテロ脂肪族；6 ~ 10

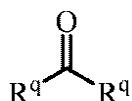
員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、

R^b' 、 R^c' 、および R^d' のそれぞれは、独立に、水素であるか、または $C_{1\sim12}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim12}$ ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで(R^b' および R^c')、(R^c' および R^d')、ならびに(R^a' および R^b')のいずれかは、これらの介在する原子と一緒にになって、任意選択で置換されている $C_3\sim C_{14}$ 炭素環、任意選択で置換されている $C_3\sim C_{14}$ 複素環、任意選択で置換されている $C_6\sim C_{10}$ アリール、および任意選択で置換されている $C_5\sim C_{10}$ ヘテロアリールからなる群から選択される1個または1個より多くの環を形成することができる]。

【請求項5】

カルボニル化触媒を提供する方法であって、前記方法は、
エポキシドが一酸化炭素と接触させられる反応帯域に、(i)式Iのアルミニウム錯体を含む第1の触媒供給ストリームと、(ii)式 $Q'_dM_e(CO)_w$ を有する中性金属カルボニル化合物を含む第2の触媒供給ストリームを合わせて、前記カルボニル化触媒および式

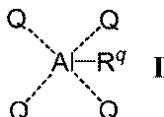
【化18】



を有するケトンを生成するステップを含み、

前記式Iのアルミニウム錯体が次式を有する、方法

【化103】



[式中、

Q は、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くの Q 基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q は、任意選択で置換されている $C_{1\sim12}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

M は、金属原子であり、

Q' は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、存在する場合、ホスフィンリガンド、トリアリールホスфин、トリアルキルホスфин、ホスファイトリガンド、任意選択で置換されているシクロペンタジエニルリガンド、シクロペンタジエニル、またはペントメチルシクロペンタジエニルであり、

d は、0～8（両端を含む）の間の整数であり、

e は、1～6（両端を含む）の間の整数であり、

w は、安定な中性金属カルボニル錯体を実現するような数である]。

【請求項6】

部分

【化106】

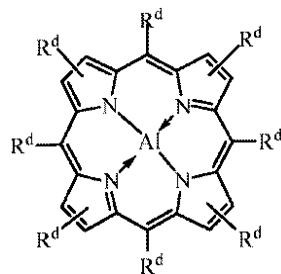


が、アルミニウム - ポルフィナト錯体を構成する、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記アルミニウム - ポルフィナト錯体が、以下の構造を有する、請求項6に記載の方法

【化107】



[式中、

R^dは、独立に出現する毎に、水素、ハロゲン、-OR⁴、-NR^y₂、-SR、-CN、-NO₂、-SO₂R^y、-SOR^y、-SO₂NR^y₂；-CNO、-NRSO₂R^y、-NCO、-N₃、-SiR₃であるか、またはC_{1～20}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有するC_{1～20}ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；窒素、酸素もしくは硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで2個または2個より多くのR^d基は、一緒にになって、1個または1個より多くの任意選択で置換されている環を形成してもよく、

各R^yは、独立に、水素であるか、またはアシル；カルバモイル、アリールアルキル；6～10員のアリール；C_{1～12}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有するC_{1～12}ヘテロ脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式；酸素保護基；ならびに窒素保護基からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで同じ窒素原子上の2個のR^yは、前記窒素原子と一緒に、窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択されるさらなる0～2個のヘテロ原子を有する、任意選択で置換されている4～7員の複素環式環を形成してもよく、

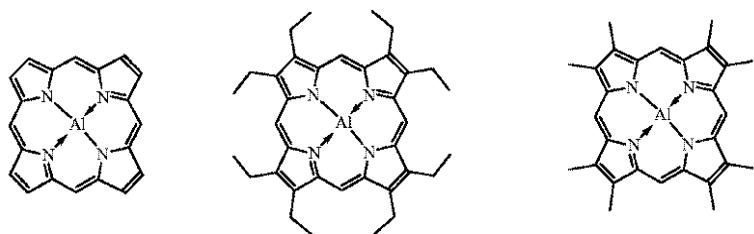
R⁴は、ヒドロキシル保護基またはR^yであり、

Rは、独立に出現する毎に、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族または任意選択で置換されているアリールである]。

【請求項8】

前記アルミニウム - ポルフィナト錯体が、

【化108】

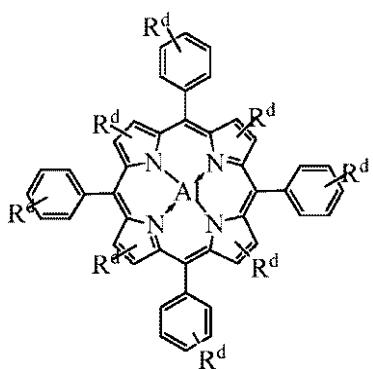


からなる群から選択される構造を有する、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、以下の構造

【化109】



を有する、請求項6に記載の方法[式中、

R^dは、独立に出現する毎に、水素、ハロゲン、-OR⁴、-NR^y₂、-SR、-CN、-NO₂、-SO₂R^y、-SOR^y、-SO₂NR^y₂；-CNO、-NRSO₂R^y、-NCO、-N₃、-SiR₃であるか、またはC_{1～20}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有するC_{1～20}ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；窒素、酸素もしくは硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、

ここで2個または2個より多くのR^d基は、一緒にになって、1個または1個より多くの任意選択で置換されている環を形成してもよく、

各R^yは、独立に、水素であるか、またはアシル；カルバモイル、アリールアルキル；6～10員のアリール；C_{1～12}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有するC_{1～12}ヘテロ脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式；酸素保護基；ならびに窒素保護基からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで同じ窒素原子上の2個のR^yは、窒素原子と一緒に、窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択されるさらなる0～2個のヘテロ原子を有する、任意選択で置換されている4～7員の複素環式環を形成し、

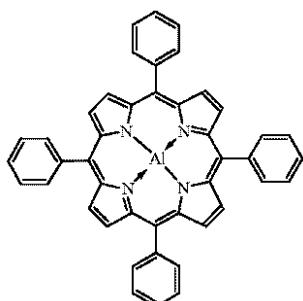
R⁴は、ヒドロキシル保護基またはR^yであり、

Rは、独立に出現する毎に、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族または任意選択で置換されているアリールである】。

【請求項10】

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、以下の構造

【化110】

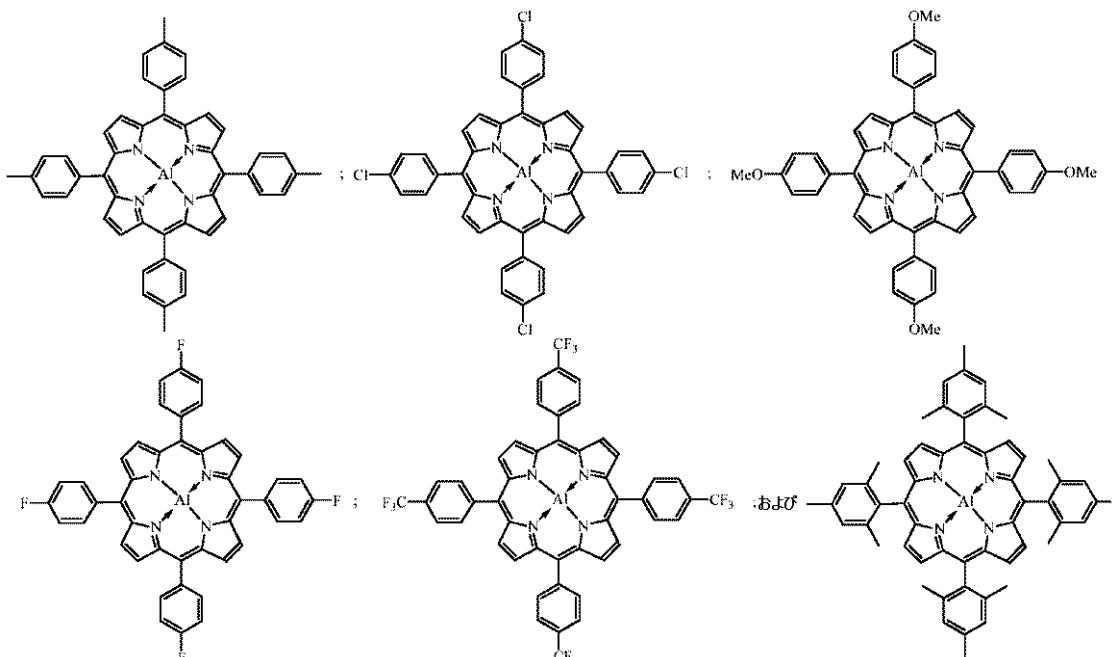


を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、

【化111】



からなる群から選択される構造を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記中性金属カルボニル化合物が、 $Ti(CO)_7$ 、 $V_2(CO)_{12}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、および $Ni(CO)_4$ からなる群から選択される、請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記中性カルボニル化合物が、コバルトカルボニル化合物を含む、請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

前記コバルトカルボニル化合物が、ジコバルトオクタカルボニルを含む、請求項1~3に記載の方法。

【請求項15】

前記カルボニル化触媒が、約200 ppm未満、約150 ppm未満、約100 ppm未満、約50 ppm未満、約40 ppm未満、約30 ppm未満、約20 ppm未満、約10 ppm未満、約5 ppm未満、約2 ppm未満、または約1 ppm未満の量のハロゲ

ン化物またはアルカリ金属塩含量を有する組成物に生成される、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

R^qは、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族基である、請求項1、3または5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

R^qは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、およびオクチルからなる群から選択される、請求項1、3または5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

R^qは、エチルである、請求項1、3または5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記中性金属カルボニルは、M₂(CO)_wである、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

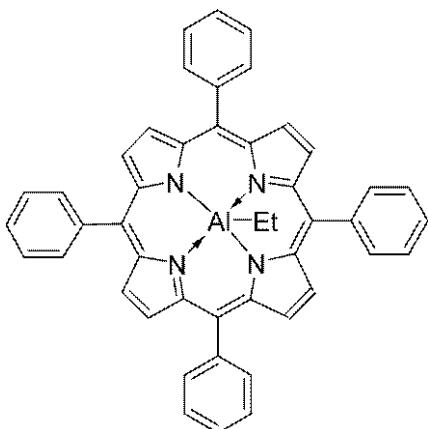
【請求項20】

前記中性金属カルボニルは、M(CO)_wである、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記式Iの化合物は、

【化112】



である、請求項1、3または5のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

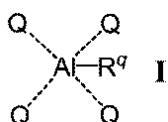
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

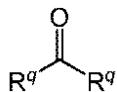
ある特定の実施形態では、このような方法は、式Iのアルミニウム化合物を、

【化11】



中性金属カルボニル化合物（以下にならびに本明細書におけるクラスおよびサブクラスにおいて定義されている通りである）と接触させて、次式を有する生成物を提供するステップを含む

【化12】



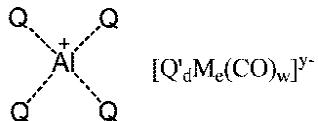
[式中、QおよびR^qのそれぞれは、以下にならびに本明細書におけるクラスおよびサブクラスにおいて定義されている通りである]。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

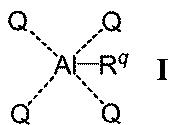
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化93】



式Iの化合物を、

【化94】



中性金属カルボニル化合物と接触させるステップを含む、方法[式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^qは、任意選択で置換されているC_{1~11}脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

Mは、金属原子であり、

Q'は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、

dは、0~8(両端を含む)の間の整数であり、

eは、1~6(両端を含む)の間の整数であり、

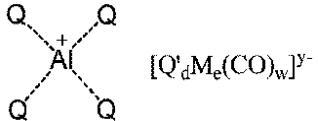
wは、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

yは、金属カルボニルアニオンの電荷である]。

(項目2)

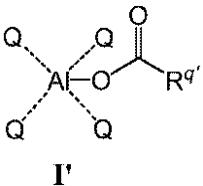
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化95】



式I'の化合物を、

【化96】



中性金属カルボニル化合物と接触させるステップを含む、方法 [式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

Mは、金属原子であり、

Q'は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、

dは、0～8（両端を含む）の間の整数であり、

eは、1～6（両端を含む）の間の整数であり、

wは、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

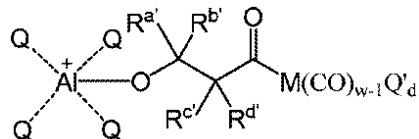
yは、金属カルボニルアニオンの電荷であり、

R^{q'}は、-H、任意選択で置換されているC_{1～4}脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択される】。

（項目3）

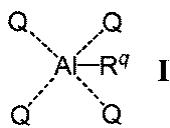
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化97】



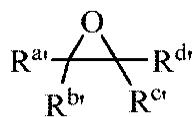
式Iの化合物を、

【化98】



中性金属カルボニル化合物と、一酸化炭素および次式のエポキシドの存在下で接触させる
ステップを含む、方法

【化99】



[式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^qは、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

Mは、金属原子であり、

Q'は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、

dは、0～8（両端を含む）の間の整数であり、

wは、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

R^{a'}は、水素であるか、またはC_{1～30}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有するC_{1～30}ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立

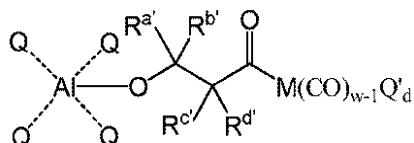
に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、

R^b' 、 R^c' 、および R^d' のそれぞれは、独立に、水素であるか、または $C_{1~12}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する $C_{1~12}$ ヘテロ脂肪族；6 ~ 10 員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 10 員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで(R^b' 、および R^c')、(R^c' 、および R^d')、ならびに(R^a' 、および R^b')のいずれかは、これらの介在する原子と一緒にになって、任意選択で置換されている C_3 ~ C_{14} 炭素環、任意選択で置換されている C_3 ~ C_{14} 複素環、任意選択で置換されている C_6 ~ C_{10} アリール、および任意選択で置換されている C_5 ~ C_{10} ヘテロアリールからなる群から選択される 1 個または 1 個より多くの環を形成することができる]。

(項目 4)

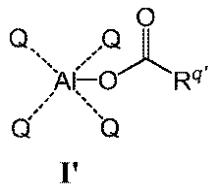
次式のアルミニウムベースのカルボニル化触媒を調製する方法であって、

【化 100】



式 I' の化合物を、

【化 101】



I'

中性金属カルボニル化合物と、一酸化炭素および次式のエポキシドの存在下で接触させるステップを含む、方法

【化 102】



[式中、

Q は、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の 2 個または 2 個より多くの Q 基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q' は、-H、任意選択で置換されている $C_{1~40}$ 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択され、

M は、金属原子であり、

Q' は、任意のリガンドであり、必ずしも存在する必要はなく、

d は、0 ~ 8 (両端を含む) の間の整数であり、

w は、安定なアニオン性金属カルボニル錯体を実現するような数であり、

R^a' は、水素であるか、または $C_{1~30}$ 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する $C_{1~30}$ ヘテロ脂肪族；6 ~ 10 員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有

する 5 ~ 10 員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、

R^b、R^c、および R^d のそれぞれは、独立に、水素であるか、または C_{1 ~ 12} 脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する C_{1 ~ 12} ヘテロ脂肪族；6 ~ 10 員のアリール；窒素、酸素、および硫黄から独立に選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 10 員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで (R^b および R^c)、(R^c および R^d)、ならびに (R^a および R^b) のいずれかは、これらの介在する原子と一緒にになって、任意選択で置換されている C_{3 ~ C₁₄} 炭素環、任意選択で置換されている C_{3 ~ C₁₄} 複素環、任意選択で置換されている C_{6 ~ C₁₀} アリール、および任意選択で置換されている C_{5 ~ C₁₀} ヘテロアリールからなる群から選択される 1 個または 1 個より多くの環を形成することができる]。

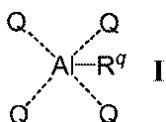
(項目 5)

エポキシドカルボニル化反応のためのカルボニル化触媒を提供する方法であって、前記エポキシドカルボニル化反応が、エポキシドが一酸化炭素と接触させられる反応帯域を含み、

前記方法が、前記反応帯域に、式 I のアルミニウム錯体を含有する第 1 の触媒供給ストリームと、中性金属カルボニル化合物を含有する第 2 の触媒供給ストリームを供給するステップを含み、

前記式 I のアルミニウム錯体が次式を有する、方法

【化 103】



[式中、

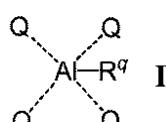
Q は、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の 2 個または 2 個より多くの Q 基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^q は、任意選択で置換されている C_{1 ~ 12} 脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択される]。

(項目 6)

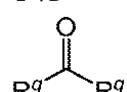
式 I のアルミニウム化合物を、

【化 104】



中性金属カルボニル化合物と接触させて、次式を有する生成物を提供するステップを含む、対称ケトンを合成する方法

【化 105】



[式中、

Qは、独立に出現する毎に、アルミニウム原子に錯体化されたリガンドの一部である窒素原子または酸素原子であり、ここで任意の2個または2個より多くのQ基は、単一のリガンドの一部を構成することができ、

R^qは、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族および任意選択で置換されているアリールから選択される]。

(項目7)

部分

【化106】

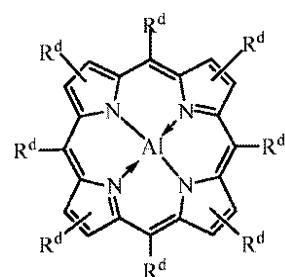


が、アルミニウム-ポルフィナト錯体を構成する、前記項目のいずれか一項に記載の方法。

(項目8)

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、以下の構造を有する、項目7に記載の方法

【化107】



[式中、

R^dは、独立に出現する毎に、水素、ハロゲン、-OR⁴、-NR^y₂、-SR、-CN、-NO₂、-SO₂R^y、-SOR^y、-SO₂NR^y₂；-CNO、-NRSO₂R^y、-NCO、-N₃、-SiR₃であるか、またはC_{1～20}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有するC_{1～20}ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；窒素、酸素もしくは硫黄から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；ならびに窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで2個または2個より多くのR^d基は、一緒にになって、1個または1個より多くの任意選択で置換されている環を形成してもよく、

各R^yは、独立に、水素であるか、またはアシル；カルバモイル、アリールアルキル；6～10員のアリール；C_{1～12}脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有するC_{1～12}ヘテロ脂肪族；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員のヘテロアリール；窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員の複素環式；酸素保護基；ならびに窒素保護基からなる群から選択される、任意選択で置換されている基であり、ここで同じ窒素原子上の2個のR^yは、前記窒素原子と一緒に、窒素、酸素、および硫黄からなる群から独立に選択されるさらなる0～2個のヘテロ原子を有する、任意選択で置換されている4～7員の複素環式環を形成してもよく、

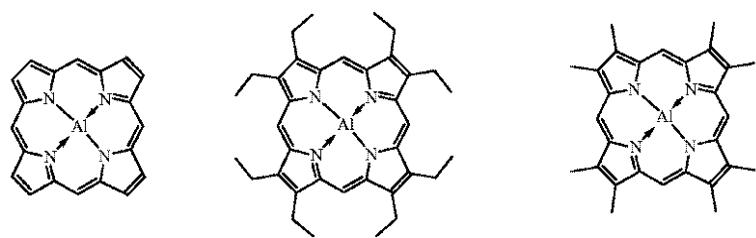
R⁴は、ヒドロキシル保護基またはR^yであり、

Rは、独立に出現する毎に、任意選択で置換されているC_{1～12}脂肪族または任意選択で置換されているアリールである]。

(項目9)

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、

【化108】

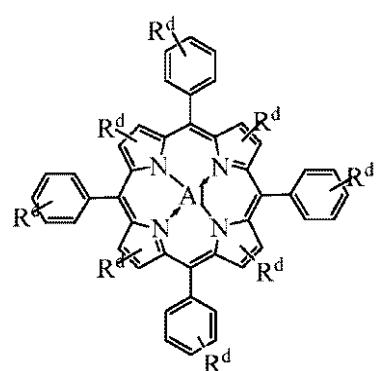


からなる群から選択される構造を有する、項目8に記載の方法。

(項目10)

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、以下の構造

【化109】

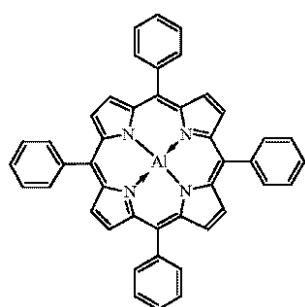


を有する、項目7または8に記載の方法。

(項目11)

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、以下の構造

【化110】

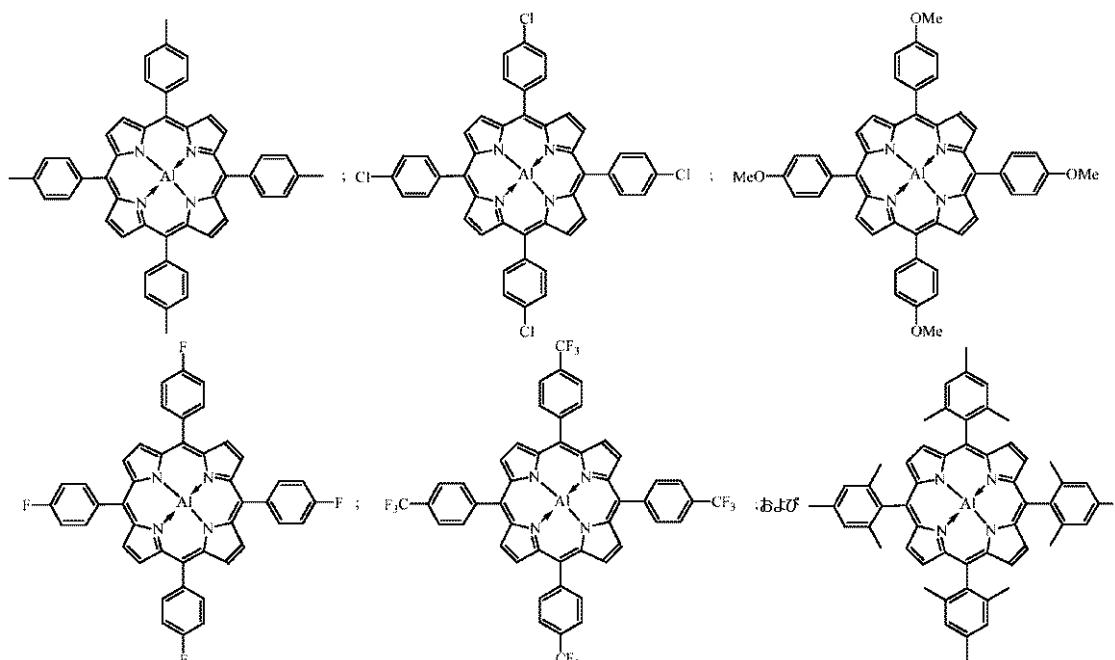


を有する、項目10に記載の方法。

(項目12)

前記アルミニウム-ポルフィナト錯体が、

【化111】



からなる群から選択される構造を有する、項目10に記載の方法。

(項目13)

前記中性金属カルボニル化合物が、 $Ti(CO)_7$ 、 $V_2(CO)_{12}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、および $Ni(CO)_4$ からなる群から選択される、前記項目のいずれか一項に記載の方法。

(項目14)

前記中性カルボニル化合物が、コバルトカルボニル化合物を含む、前記項目のいずれか一項に記載の方法。

(項目15)

前記コバルトカルボニル化合物が、ジコバルトオクタカルボニルを含む、項目14に記載の方法。

(項目16)

前記方法により形成された触媒の組成物が、約200ppm未満、約150ppm未満、約100ppm未満、約50ppm未満、約40ppm未満、約30ppm未満、約20ppm未満、約10ppm未満、約5ppm未満、約2ppm未満、または約1ppm未満の量のハロゲン化物またはアルカリ金属塩を有するということを特徴とする、前記項目のいずれか一項に記載の方法。