

【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3部門第2区分

【発行日】平成18年1月12日(2006.1.12)

【公表番号】特表2005-515260(P2005-515260A)

【公表日】平成17年5月26日(2005.5.26)

【年通号数】公開・登録公報2005-020

【出願番号】特願2003-562130(P2003-562130)

【国際特許分類】

C 0 7 C 251/24 (2006.01)

C 0 7 C 4/10 (2006.01)

C 0 7 C 13/12 (2006.01)

C 0 7 C 13/20 (2006.01)

C 0 7 C 29/00 (2006.01)

C 0 7 C 35/06 (2006.01)

C 0 7 C 229/12 (2006.01)

C 0 7 F 9/572 (2006.01)

C 0 8 F 4/40 (2006.01)

C 0 8 F 4/72 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 D 321/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 251/24

C 0 7 C 4/10

C 0 7 C 13/12

C 0 7 C 13/20

C 0 7 C 29/00

C 0 7 C 35/06

C 0 7 C 229/12

C 0 7 F 9/572 Z

C 0 8 F 4/40

C 0 8 F 4/72

C 0 7 B 61/00 3 0 0

C 0 7 D 321/00

C 0 7 F 15/00 A

C 0 7 M 7:00

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月11日(2005.10.11)

【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】

カルベン配位子、多座配位子および1個以上の他の配位子を含み、前記他の配位子の少なくとも1個がpK_aが少なくとも15である制限(コンストレイント)立体障害配位子である、5配位金属錯体、その塩、その溶媒和物またはそのエナンチオマー。

【請求項 2】

多座配位子が、金属の配位に使用される少なくとも 2 個のヘテロ原子を含む、請求項 1 に記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 3】

ヘテロ原子 2 個のうちの少なくとも 1 個が窒素原子である、請求項 2 に記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 4】

前記他の配位子の 1 個がアニオン性配位子であるか、または、前記他の配位子の 1 個が溶媒であり、錯体がアニオンと会合したカチオン性種である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 5】

pK_a が少なくとも 15 である前記制限立体障害配位子は誘導体であり、ここで 1 個以上の水素原子が、非イオン性プロホスファートランスーパー塩基、または、イミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ビス(イミダゾリン - 2 - イリデン)、ビス(イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベン、の制限立体障害を与える基により置換されている、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 6】

図 3 に示す一般式 (I A) および (I B) の 1 つを有する金属錯体から選択される請求項 1 記載の 5 配位金属錯体であって、前記式中、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；

- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；

- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルコキシシリル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、それぞれの基は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-6} アルキル - C_{1-6} アルコキシシリル、 C_{1-6} アルキル - アリールオキシシリル、 C_{1-6} アルキル - C_{3-10} シクロアルキルシリル、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R' は一般式 (I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、一般式 (I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレン基またはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_1 は pK_a が少なくとも 15 である制限立体障害基であり；

- R_2 はアニオン性配位子または溶媒であり、 R_2 が溶媒である場合は錯体はアニオンに会合しており；

- R_3 はおよび R_4 は各々、水素、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される炭水化物基であり；

- R' ならびに R_3 および R_4 の一方は相互に結合して 2 座の配位子を形成し；
- R''' および R'''' は相互に結合して窒素、リン、砒素およびアンチモンからなる群より選択されるヘテロ原子を含む脂肪族の環系を形成し；
- R_3 および R_4 は一緒になって縮合芳香族環系を形成し、
- y は M と R_3 および R_4 を担持した炭素原子との間の sp_2 炭素原子の数を示し、かつ 0 ~ 3 の整数である、

その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項 7】

R_1 が誘導体であり、ここで 1 個以上の水素原子がイミダゾール - 2 - イリデン、ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 5 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、ピス (イミダゾリン - 2 - イリデン)、ピス (イミダゾリジン - 2 - イリデン)、ピロリリデン、ピラゾリリデン、ジヒドロピロリリデン、ピロリリジニリデンおよびこれらのベンゾ縮合誘導体からなる群より選択される N - 複素環カルベン、または、非イオン性プロホスファートランスーパー塩基、の制限立体障害を与える基により置換されている、請求項 6 に記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 8】

R_2 が C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルケニル、 C_{1-20} アルキニル、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルケニルオキシ、 C_{1-20} アルキニルオキシ、アリール、アリールオキシ、 C_{1-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-8} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、 C_{1-20} アルキルスルフィニル、 C_{1-20} アルキルスルホネート、アリールスルホネート、 C_{1-20} アルキルホスホネート、アリールホスホネート、 C_{1-20} アルキルアンモニウム、アリールアンモニウム、ハロゲン原子およびシアノからなる群より選択される、請求項 6 または 7 に記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 9】

金属が周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 10】

金属がルテニウム、オスミウム、鉄、モリブデン、タングステン、チタン、レニウム、銅、クロム、マンガン、パラジウム、白金、ロジウム、バナジウム、亜鉛、カドミウム、水銀、金、銀、ニッケルおよびコバルトからなる群より選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の 5 配位金属錯体。

【請求項 11】

図 4 に示す一般式 (I I I A) または (I I I B) の一方を有する 4 配位金属錯体であって、

- M は周期律表の 4、5、6、7、8、9、10、11 および 12 族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Z は酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択されるか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、それぞれの基は場合により、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1 個以上で置換されており；
- R' は一般式 (I I I A) を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式 (I I I B) を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1 個以上で置換されており；

- R_1 は pK_a が少なくとも15である制限立体障害基であり；
- R_2 はアニオン性配位子である、4配位金属錯体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項12】

図4に示す一般式(IIA)または(II B)の一方を有する4配位金属錯体であって、

- Mは周期律表の4、5、6、7、8、9、10、11および12族からなる群より選択される遷移金属であり；
- Zは酸素、イオウ、セレン、 NR'''' 、 PR'''' 、 AsR'''' および SbR'''' からなる群より選択され；
- R'' 、 R''' および R'''' は各々、水素、 C_{1-6} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールからなる群より選択され、前記各基は場合によりハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 1個以上で置換されているか、または、 R'' および R''' は一緒になってアリール基またはヘテロアリール基を形成し、前記基は、臭素、 C_{2-6} アルキル、 C_{2-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より選択される置換基 R_5 1個で置換されているが、または、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アリール、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスホネート、アリールホスホネート、アルキルアンモニウムおよびアリールアンモニウムからなる群より各々独立して選択される置換基 R_5 2個以上で置換されており；
- R' は一般式(IIA)を有する化合物中に含まれる場合は R'' 、 R''' および R'''' と同様に定義され、または、一般式(II B)を有する化合物中に含まれる場合は C_{1-6} アルキレンおよび C_{3-8} シクロアルキレンからなる群より選択され、前記アルキレンまたはシクロアルキレン基は場合により置換基 R_5 1個以上で置換されており；
- R_2 はアニオン性配位子であり；
- R_6 は芳香族および不飽和の脂環族基であって、前記基は1個以上の C_{1-6} アルキル基で場合により置換されたものである、4配位金属錯体、その塩、その溶媒和物およびそのエナンチオマー。

【請求項13】

- (a) 請求項1～10のいずれかに記載の触媒活性5配位金属錯体、および、
 (b) 前記触媒活性5配位金属錯体(a)を支持するのに適する担体の支持量、を含む不均一触媒反応において使用するための、支持された触媒。

【請求項14】

転移反応、原子転移ラジカル反応、付加重合反応およびビニル化反応からなる群より選択される反応における触媒成分としての、請求項1～10のいずれかに記載の5配位金属錯体または請求項13に記載の支持された触媒の使用。

【請求項15】

少なくとも1つの第1のオレフィン性化合物を請求項1～10のいずれかに記載の5配位金属錯体または請求項13に記載の支持された触媒に接触させるステップを包含する転移反応を行う方法。

【請求項16】

前記第1のオレフィン性化合物を有機酸または無機酸あるいはルイス酸に接触させることを更に含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

1つ以上のラジカル(共)重合性の単量体の原子または基転移ラジカル重合のための触媒系の触媒成分としての下記の化合物の使用であって、

- 請求項1～10のいずれかに記載の5配位金属錯体または請求項13記載の支持され

た触媒、または、

- 図 4 に示す一般式 (I C) および (I D) の一方を有する 5 配位金属錯体または場合により担体の支持量と組み合わせたそのカチオン性種、ここで：

M、Z、R'、R''、R'''、R''''、R₂、R₃、R₄および y は請求項 6 に於いて定義したものであり、

R₁₆ は中性の電子供与体、例えば式 P R₁₇ R₁₈ R₁₉ のホスフィンであり、ここで R₁₇、R₁₈ および R₁₉ は各々独立して C₁₋₂₀ アルキル、C₃₋₁₀ シクロアルキル、ヘテロアリールおよびアリールからなる群より選択される、から選択される化合物の使用。

【請求項 18】

前記化合物がラジカル転移可能な原子または基を有する重合開始剤および/または界面活性剤と組み合わせて使用される、請求項 17 に記載の使用。

【請求項 19】

場合により炭素原子 4 ~ 20 個を有するジエン 1 種以上と組み合わせた炭素原子 2 ~ 12 個を有する - オレフィン 1 種以上の付加重合のための触媒系であって、

(A) 請求項 6 に記載の一般式 (I B) を有する錯体、

(B) 化合物 (A) と反応することによりそのイミン部分を金属アミン構造に変換する能力を有する化合物、および、

(C) 化合物 (A) と反応することによりイオン対を形成する能力を有する化合物、を含む、触媒系。

【請求項 20】

請求項 6 に記載の 5 配位金属錯体の担体への共有結合に適する誘導体であって、R' および/または R'' が下記式：

【化 1】



(式中、- R₂₀ は C₁₋₆ アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンおよび C₃₋₈ シクロアルキレンからなる群より選択される基であり、前記基は場合により、C₁₋₂₀ アルキル、C₂₋₂₀ アルケニル、C₂₋₂₀ アルキニル、C₁₋₂₀ カルボキシレート、C₁₋₂₀ アルコキシ、C₂₋₂₀ アルケニルオキシ、C₂₋₂₀ アルチニルオキシ、C₂₋₂₀ アルコキシカルボニル、C₁₋₂₀ アルチルスルホニル、C₁₋₂₀ アルチニルスルフィニル、C₁₋₂₀ アルキルチオ、アリーロキシおよびアリールからなる群より各々が独立して選択される置換基 R₂₄ 1 個以上で置換されており；- D は酸素、イオウ、ケイ素、アリーレン、メチレン、CH R₂₄、C (R₂₄)₂、NH、NR₂₄ および P R₂₄ からなる群より選択される 2 価の原子または基であり；

- R₂₁、R₂₂ および R₂₃ は各々独立して水素、ハロゲンおよび R₂₄ からなる群より選択され；

- n は 1 ~ 20 の整数であり；

ただし、R₂₁、R₂₂ および R₂₃ の少なくとも 1 個は C₁₋₂₀ アルコキシ、C₂₋₂₀ アルケニルオキシ、C₂₋₂₀ アルキニルオキシ、C₂₋₂₀ アルコキシカルボニル、C₁₋₂₀ アルキルスルホニル、C₁₋₂₀ アルキニルスルフィニル、C₁₋₂₀ アルキルチオおよびアリーロキシからなる群より選択される) を有する基で置き換えられるか置換されている、誘導体。

【請求項 21】

(a) 請求項 20 に記載の誘導体、および、

(b) 担体、

の共有結合の生成物を含む、不均一触媒反応において使用するための支持された触媒。

【請求項 22】

直接または間接的にスパーサー分子を介して、その N および/または Z 原子により、および/または、R'、R'' または R''' が官能基を担持している場合は前記官能基に

より、コア分子に各々結合している、請求項 6 ~ 12 のいずれかに記載の 2 種以上の化合物を含む、デンドリマー物質。