

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/042695

発行日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)

(43) 国際公開日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)

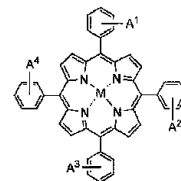
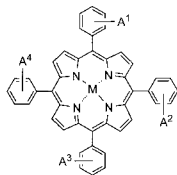
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 3/06 (2006.01)</b>	C07F 3/06	4C050
<b>C07D 487/22 (2006.01)</b>	C07D 487/22 C S P	4G169
<b>C07D 317/36 (2006.01)</b>	C07D 317/36	4H048
<b>C07F 3/02 (2006.01)</b>	C07F 3/02 Z	4H050
<b>C07F 9/54 (2006.01)</b>	C07F 9/54	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2013-534731 (P2013-534731)	(71) 出願人 504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/073957	
(22) 国際出願日 平成24年9月19日 (2012. 9. 19)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-206623 (P2011-206623)	(74) 代理人 100113181 弁理士 中務 茂樹
(32) 優先日 平成23年9月21日 (2011. 9. 21)	(74) 代理人 100180600 弁理士 伊藤 俊一郎
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 依馬 正 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内
	(72) 発明者 酒井 貴志 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ポルフィリン錯体、その製造方法及びそれからなる二酸化炭素固定化触媒、並びに、環状炭酸エステルの製造方法

## (57) 【要約】

下記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体とする。



(式中、Mは金属である。A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>は、それぞれ独立して下記一般式(2)で表される置換基である。)



(2)

(式中、Dは、炭素数1~20の2価の有機基である。E<sup>+</sup>は、炭素数3~60の4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基である。Xは、ハロゲン原子である。)

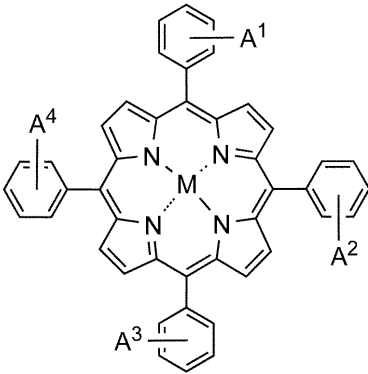
これにより、二酸化炭素固定化触媒として用いた際に、高い触媒活性を示し、環境負荷が小さく、しかも容易に合成できる金属ポルフィリン錯体が提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体。

## 【化 1】

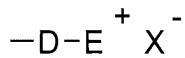


(1)

10

(式中、Mは金属である。A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>は、それぞれ独立して下記一般式(2)で表される置換基である。)

## 【化 2】



(2)

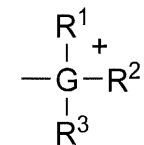
20

(式中、Dは、炭素数1 ~ 20の2価の有機基である。E<sup>+</sup>は、炭素数3 ~ 60の4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基である。Xは、ハロゲン原子である。)

## 【請求項 2】

前記一般式(2)において、E<sup>+</sup>が、下記一般式(3)

## 【化 3】



(3)

30

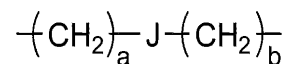
(式中、Gは、窒素原子又はリン原子である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して炭素数1 ~ 20の1価の有機基である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるものである請求項1に記載の金属ポルフィリン錯体。

## 【請求項 3】

前記一般式(2)において、Dが、下記一般式(4)で表される有機基である請求項1又は2に記載の金属ポルフィリン錯体。

## 【化 4】



(4)

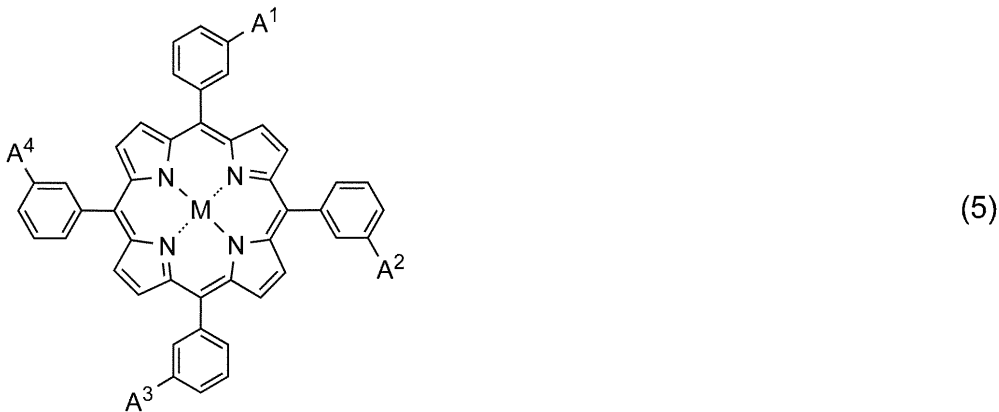
40

(式中、Jは、酸素原子、-CO-O-、-O-CO-、硫黄原子、-O-CO-NH-、-NH-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-又は単結合である。aは、0以上の整数であり、bは、1以上の整数である。)

## 【請求項 4】

下記一般式(5)で表される請求項1 ~ 3のいずれかに記載の金属ポルフィリン錯体。

## 【化 5】



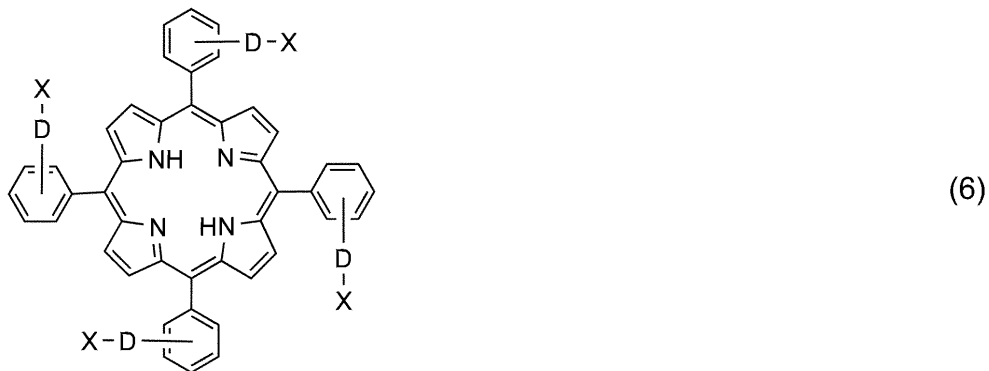
10

(式中、M及びA<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、上記一般式(1)に同じである。)

## 【請求項 5】

下記一般式(6)

## 【化 6】

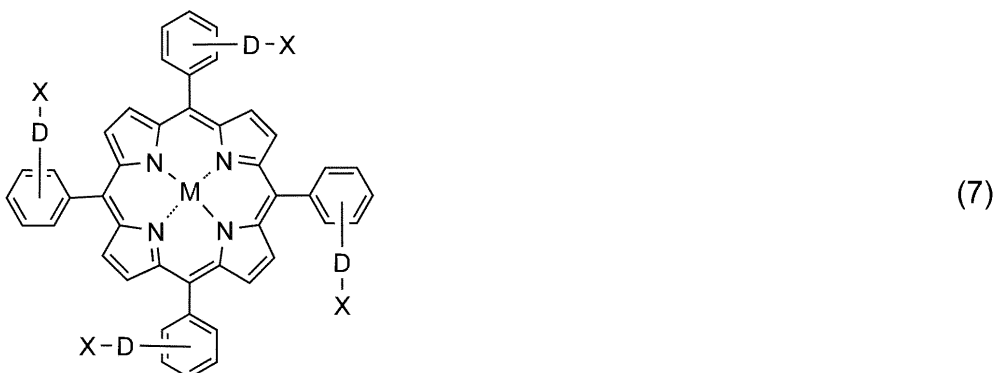


20

(式中、D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

で表されるポルフィリンと、金属Mの塩を反応させて、下記一般式(7)

## 【化 7】



30

(式中、Mは、上記一般式(1)に同じである。D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

40

で表される金属錯体を得た後に、当該金属錯体と、3級アミン又は3級ホスフィンを反応させて、上記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体を得ることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属ポルフィリン錯体の製造方法。

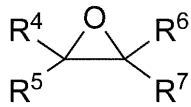
## 【請求項 6】

請求項1～4のいずれかに記載の金属ポルフィリン錯体からなる二酸化炭素固定化触媒。

## 【請求項 7】

請求項6に記載の二酸化炭素固定化触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

## 【化 8】

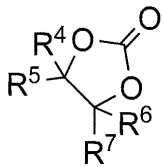


(8)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式 (9)

## 【化 9】



(9)

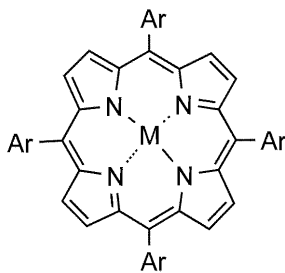
(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式 (8) に同じである。)

で表される環状炭酸エステルを得ることを特徴とする環状炭酸エステルの製造方法。

## 【請求項 8】

下記一般式 (10)

## 【化 10】

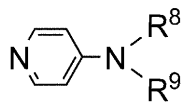


(10)

(式中、M は、マグネシウムまたは亜鉛を表し、Ar は、置換基を有していてもよい芳香環を表す。)

で表される金属ポルフィリン錯体からなる触媒、並びに、4 級アンモニウムモノハライド、4 級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式 (11)

## 【化 11】

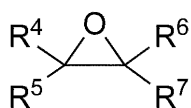


(11)

(式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表される化合物から選択される少なくとも 1 種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式 (8)

## 【化 12】



(8)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式 (9)

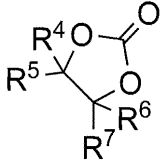
10

20

30

40

## 【化 1 3】



(9)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式(8)に同じである。)

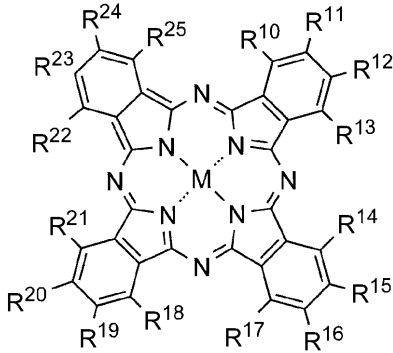
で表される環状炭酸エステルを得ることを特徴とする環状炭酸エステルの製造方法。

## 【請求項 9】

下記一般式(12)

10

## 【化 1 4】



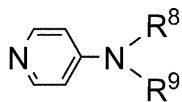
(12)

20

(式中、Mは、マグネシウムまたは亜鉛である。 $R^{10} \sim R^{25}$  は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基又はハロゲン原子である。)

で表される金属フタロシアニン錯体からなる錯体、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式(11)

## 【化 1 5】



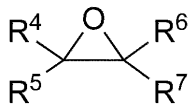
(11)

30

(式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

## 【化 1 6】



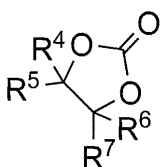
(8)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

40

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

## 【化 1 7】



(9)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式(8)に同じである。)

で表される環状炭酸エステルを得ることを特徴とする環状炭酸エステルの製造方法。

50

## 【請求項 10】

前記 4 級アンモニウムモノハライド及び前記 4 級ホスホニウムモノハライドが下記一般式 (13)

## 【化 18】



(式中、X は、ハロゲン原子である。G は、窒素原子又はリン原子である。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup> は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup> は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるものである請求項 8 又は 9 に記載の環状炭酸エステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規金属ポルフィリン錯体、その製造方法及びそれからなる二酸化炭素固定化触媒に関する。当該二酸化炭素固定化触媒は、環状炭酸エステルの製造に好適に用いられる。また、本発明は、金属ポルフィリン錯体又は金属フタロシアン錯体からなる触媒と特定の共触媒を用いた環状炭酸エステルの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

これまで、C1 炭素源として、シアン化物イオン (あるいは青酸)、一酸化炭素、ホスゲンなどが利用されてきた。しかしながら、これらは、非常に強い毒性を有するため、これらに代わる安全な化学原料が望まれている。二酸化炭素は、再生可能で安全な C1 炭素源である。ところが、二酸化炭素は、反応性が低いため、その用途が限られていた。

## 【0003】

ところで、環状炭酸エステルは、リチウムイオン二次電池の電解液、ポリカーボネートの原料、非プロトン性極性溶媒等として広く使用されている。これまで、環状炭酸エステルの製造には、原料として 1, 2 - ジオールとホスゲンを使用する方法が主として採用されていた。しかし、猛毒のホスゲンを使用すること及び腐食性の塩化水素ガスが副生することが長年問題であった。これに対して、二酸化炭素及びエポキシドをカップリング反応させて環状炭酸エステルを得る合成法は、副生成物を一切伴わない非常にクリーンな方法である。これまでにこの反応を促進する触媒がいくつか報告されている。

## 【0004】

非特許文献 1 には、中心金属が Cr であるポルフィリン錯体を触媒として使い、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン (以下、DMA P と略記することがある) 又は N - メチルイミダゾールを共触媒として用いた環状炭酸エステルの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法では 5 MPa 以上の高圧下で反応を行う必要があり、実用化が難しかった。

## 【0005】

非特許文献 2 には、中心金属が Co であるポルフィリン錯体を触媒として使い、DMA P、ピリジン、N - メチルイミダゾール、トリシクロヘキシルホスフィンオキシド又はトリフェニルホスフィンを共触媒として用いた環状炭酸エステルの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法は反応収率が低い場合があった。また、溶媒としてジクロロメタンを使用するため、環境面で問題があった。

## 【0006】

非特許文献 3 には、中心金属が Cu であるポルフィリン錯体又はフタロシアン錯体を触媒として使い、DMA P を共触媒として用いた環状炭酸エステルの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法は反応収率が低い場合があった。また、溶媒としてジク

10

20

30

40

50

ロロメタンを使用するため、環境面で問題があった。

【0007】

非特許文献4には、中心金属がCo、Fe、Ru又はMnであるポルフィリン錯体を触媒として用い、フェニルトリメチルアンモニウムトリプロマイド（以下、PTATと略記することがある）、テトラブチルアンモニウムプロマイド又はDMAPを共触媒として用いた環状炭酸エステルの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法は反応収率が低い場合があった。

【0008】

非特許文献5には、中心金属がMgであるポルフィリン錯体を触媒として用い、トリエチルアミンを共触媒として用いた環状炭酸エステルの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法は反応収率が低い場合があった。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】W. J. Kruper et al., J. Org. Chem., 60, 725 - 727 (1995).

【非特許文献2】R. L. Paddock et al., Tetrahedron Lett., 45, 2023 - 2026 (2004).

【非特許文献3】R. Srivastava et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 226, 199 - 205 (2005).

20

【非特許文献4】L. Jin et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 261, 262 - 266 (2007).

【非特許文献5】W. Mei et al., Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(3), 446 - 451 (2011).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、二酸化炭素固定化触媒として用いた際に、高い触媒活性を示し、環境負荷が小さく、しかも容易に合成できる新規金属ポルフィリン錯体を提供することを目的とするものである。また、そのような金属ポルフィリン錯体の製造方法及びそれからなる二酸化炭素固定化触媒を提供することを目的とするものである。さらに、高効率であり、なおかつ環境負荷の小さい環状炭酸エステルの製造方法を提供することを目的とするものである。

30

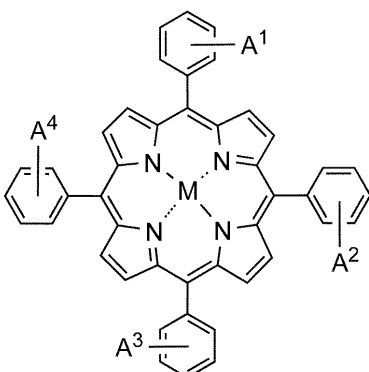
【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、下記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体を提供することによって解決される。

【0012】

【化1】



(1)

40

50

(式中、Mは金属である。A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>は、それぞれ独立して下記一般式(2)で表される置換基である。)

【0013】

【化2】



(式中、Dは、炭素数1~20の2価の有機基である。E<sup>+</sup>は、炭素数3~60の4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基である。Xは、ハロゲン原子である。)

【0014】

このとき、前記一般式(2)において、E<sup>+</sup>が、下記一般式(3)

10

【化3】



【0015】

(式中、Gは、窒素原子又はリン原子である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して炭素数1~20の1価の有機基である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。)で表されるものであることが好適である。

20

【0016】

前記一般式(2)において、Dが、下記一般式(4)で表される有機基であることも好適である。

【0017】

【化4】



(式中、Jは、酸素原子、-CO-O-、-O-CO-、硫黄原子、-O-CO-NH-、-NH-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-又は単結合である。aは、0以上の整数であり、bは、1以上の整数である。)

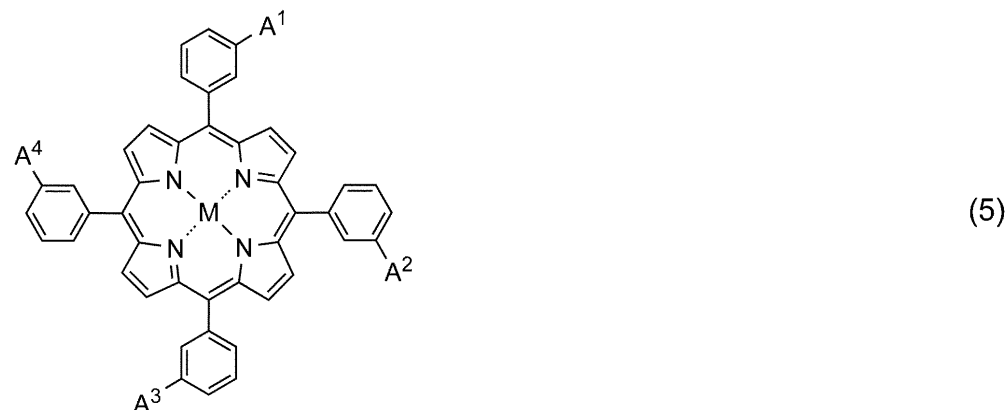
30

【0018】

前記金属ポルフィリン錯体が、下記一般式(5)で表されるものであることも好適である。

【0019】

【化5】



40

(式中、M及びA<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>は、上記一般式(1)に同じである。)

【0020】

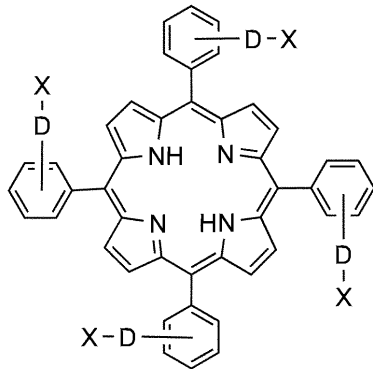
上記課題は、下記一般式(6)

50



【 0 0 2 1 】

【 化 6 】



(6)

10

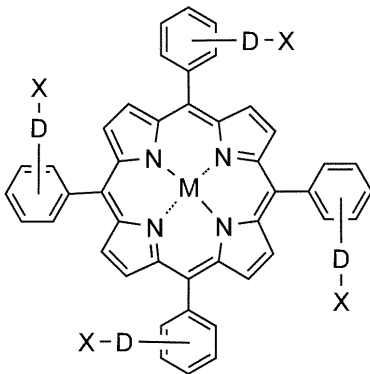
【 0 0 2 2 】

(式中、D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

で表されるポルフィリンと、金属Mの塩を反応させて、下記一般式(7)

【 0 0 2 3 】

【 化 7 】



(7)

20

【 0 0 2 4 】

(式中、Mは、上記一般式(1)に同じである。D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

30

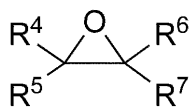
で表される金属錯体を得た後に、当該金属錯体と、3級アミン又は3級ホスフィンを反応させて、上記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体を得る前記金属ポルフィリン錯体の製造方法を提供することによっても解決される。

【 0 0 2 5 】

上記金属ポルフィリン錯体からなる二酸化炭素固定化触媒が本発明の好適な実施態様である。そして、当該二酸化炭素固定化触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

【 0 0 2 6 】

【 化 8 】



(8)

40

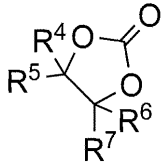
【 0 0 2 7 】

(式中、R<sup>4</sup> ~ R<sup>7</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1 ~ 20の1価の有機基である。R<sup>4</sup> ~ R<sup>7</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。)

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

【 0 0 2 8 】

【化 9】



(9)

【0029】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式(8)に同じである。)

で表される環状炭酸エステルを得る環状炭酸エステルの製造方法がより好適な実施態様である。

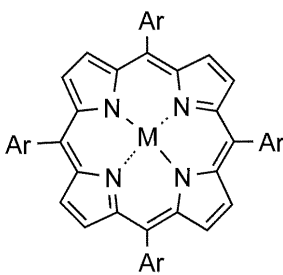
10

【0030】

上記課題は、下記一般式(10)

【0031】

【化10】



(10)

20

【0032】

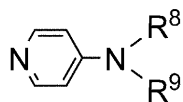
(式中、 $M$  は、マグネシウムまたは亜鉛を表し、 $Ar$  は、置換基を有していてもよい芳香環を表す。)

【0033】

で表される金属ポルフィリン錯体からなる触媒、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式(11)

【0034】

【化11】



(11)

30

【0035】

(式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

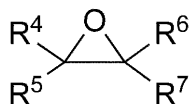
【0036】

で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

40

【0037】

【化12】



(8)

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

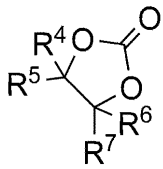
【0038】

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

50

【 0 0 3 9 】

【 化 1 3 】



(9)

【 0 0 4 0 】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式(8)に同じである。)

【 0 0 4 1 】

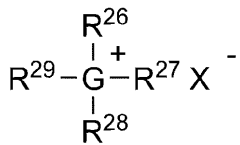
で表される環状炭酸エステルを得る環状炭酸エステルの製造方法を提供することによっても解決される。

【 0 0 4 2 】

このとき、前記4級アンモニウムモノハライド及び前記4級ホスホニウムモノハライドが下記一般式(13)

【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】



(13)

10

20

【 0 0 4 4 】

(式中、 $X$  は、ハロゲン原子である。 $G$  は、窒素原子又はリン原子である。 $R^{26} \sim R^{29}$  は、それぞれ独立して炭素数1~20の1価の有機基である。 $R^{26} \sim R^{29}$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

【 0 0 4 5 】

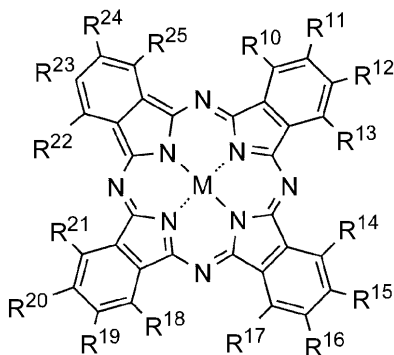
で表されるものであることが好適である。

【 0 0 4 6 】

さらに、上記課題は、下記一般式(12)

【 0 0 4 7 】

【 化 1 5 】



(12)

30

40

【 0 0 4 8 】

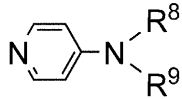
(式中、 $M$  は、マグネシウムまたは亜鉛である。 $R^{10} \sim R^{25}$  は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基又はハロゲン原子である。)

【 0 0 4 9 】

で表される金属フタロシアニン錯体からなる錯体、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式(11)

【 0 0 5 0 】

## 【化 1 6】



(11)

## 【 0 0 5 1】

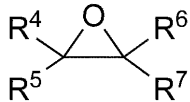
(式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

## 【 0 0 5 2】

で表される化合物から選択される少なくとも 1 種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と  
下記一般式 (8)

## 【 0 0 5 3】

## 【化 1 7】



(8)

## 【 0 0 5 4】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

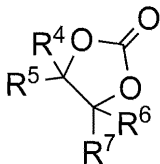
20

## 【 0 0 5 5】

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式 (9)

## 【 0 0 5 6】

## 【化 1 8】



(9)

## 【 0 0 5 7】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式 (8) に同じである。)

30

## 【 0 0 5 8】

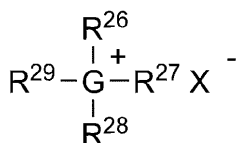
で表される環状炭酸エステルを得る環状炭酸エステルの製造方法を提供することによっても解決される。

## 【 0 0 5 9】

このとき、前記 4 級アンモニウムモノハライド及び前記 4 級ホスホニウムモノハライドが下記一般式 (13)

## 【 0 0 6 0】

## 【化 1 9】



(13)

40

## 【 0 0 6 1】

(式中、 $X$  は、ハロゲン原子である。 $G$  は、窒素原子又はリン原子である。 $R^{26} \sim R^{29}$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^{26} \sim R^{29}$  は、相互に結合して環を形成してもよい。)

## 【 0 0 6 2】

で表されるものであることが好適である。

50

## 【発明の効果】

【0063】

本発明の金属ポルフィリン錯体は、二酸化炭素固定化触媒として用いた際に、高い触媒活性を示し、環境負荷が小さく、しかも容易に合成できる。したがって、二酸化炭素の固定化、特に、環状炭酸エステルの製造に好適に用いることができる。また、本発明の環状炭酸エステルの製造方法は、高効率であり、なおかつ環境負荷が小さい。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】環状炭酸エステルの収率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

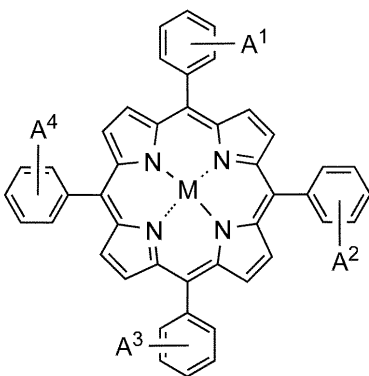
10

【0065】

本発明の金属ポルフィリン錯体は、下記一般式(1)で表されるものである。当該化合物は新規化合物である。

【0066】

【化20】



(1)

20

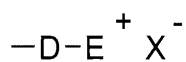
【0067】

(式中、Mは金属である。A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>は、それぞれ独立して下記一般式(2)で表される置換基である。)

【0068】

30

【化21】



(2)

【0069】

(式中、Dは、炭素数1 ~ 20の2価の有機基である。E<sup>+</sup>は、炭素数3 ~ 60の4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基である。Xは、ハロゲン原子である。)

【0070】

本発明の金属ポルフィリン錯体の特徴は、E<sup>+</sup>で表される、4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基を有することである。当該置換基は、ハロゲンイオンX<sup>-</sup>と4級アンモニウム塩又は4級ホスホニウム塩を形成する。このような塩は強い求核性を有する。そして、本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステルの合成における触媒として用いた場合には、当該錯体の中心金属Mがルイス酸として働き、E<sup>+</sup>を対イオンとするX<sup>-</sup>が、求核剤として働く。しかも、E<sup>+</sup>は、2価の有機基Dを介してポルフィリン環に結合しているため、E<sup>+</sup>は適度な自由度を有するとともに、E<sup>+</sup>と中心金属Mとの距離が適度であるため、1つの原料分子に対して、金属Mと、E<sup>+</sup>を対イオンとするX<sup>-</sup>が同時に作用することができる。これにより反応が顕著に促進される。

40

【0071】

上記一般式(1)において、Mは金属である。Mはルイス酸性を有する。Mは金属であれば特に限定されないが、二酸化炭素固定化触媒として用いた場合に高い触媒活性を示す、2価又は3価の金属が好適である。

50

## 【 0 0 7 2 】

2 価の金属としては、マグネシウム、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、鉄等が挙げられる。

## 【 0 0 7 3 】

3 価の金属である場合には、M は、3 価の金属及び 1 価のカウンターアニオンの組み合わせからなる。この場合の 3 価の金属としては、コバルト、鉄、マンガン、クロム、アルミニウム等が挙げられ、カウンターアニオンとしては、ハライドアニオン、酢酸アニオン等が挙げられる。

## 【 0 0 7 4 】

M は 2 価の金属であることがより好適である。なかでも、マグネシウム、亜鉛がさらに好適であり、マグネシウムが特に好適である。

10

## 【 0 0 7 5 】

上記一般式 ( 1 ) において、 $A^1 \sim A^4$  は、それぞれ独立して上記一般式 ( 2 ) で表される置換基である。

## 【 0 0 7 6 】

上記一般式 ( 2 ) において、 $E^+$  は、炭素数 3 ~ 6 0 の 4 級アンモニウム基又は 4 級ホスホニウム基である。炭素数は 3 ~ 3 0 であることが好適である。

## 【 0 0 7 7 】

4 級アンモニウム基及び 4 級ホスホニウム基としては、特に限定されないが、下記一般式 ( 3 )

20

## 【 0 0 7 8 】

## 【 化 2 2 】



## 【 0 0 7 9 】

( 式中、G は、窒素原子又はリン原子である。  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基である。  $R^1 \sim R^3$  は、相互に結合して環を形成してもよい。 )

30

## 【 0 0 8 0 】

または、下記一般式 ( 1 4 )

## 【 化 2 3 】



( 式中、 $R^{30} \sim R^{34}$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基である。  $R^{30} \sim R^{34}$  は、相互に結合して環を形成してもよい。 )

40

## 【 0 0 8 1 】

で表されるものであることが好適である。このような置換基は嵩高い。本発明の金属ポルフィリン錯体を触媒として用いた環状炭酸エステルの合成などにおいて、置換基  $E^+$  が嵩高いものであることにより、 $E^+$  を対イオンとする  $X^-$  が求核剤としてさらに効率よく機能し、触媒活性がさらに向上する。

## 【 0 0 8 2 】

上記一般式 ( 3 ) において、G は、窒素原子又はリン原子である。

## 【 0 0 8 3 】

上記一般式 ( 3 ) において、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基である。炭素数は、2 以上が好適である。合成が容易である観点からは、炭素数は

50

、10以下が好適である。

【0084】

有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基などが挙げられる。ここで、置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。有機基は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好適であり、アルキル基、アリール基がより好適である。

10

【0085】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の直鎖のアルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基等の分岐鎖のアルキル基が挙げられ、なかでも、*n*-ブチル基が好適である。

【0086】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基又はフェナントリル基等が挙げられ、なかでも、フェニル基が好適である。

【0087】

$R^1 \sim R^3$  は、相互に結合して環を形成してもよい。環は単環であってもよいし、ビシクロ環であってもよい。単環の場合、環を形成する炭素数の合計が2~40であればよく、3~20が好適である。ビシクロ環の場合、ビシクロ環を形成する炭素数の合計が3~60であればよく、5~30が好適である。また、環を形成する原子の一部にヘテロ原子が含まれていてもよく、例えば、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

20

【0088】

上記一般式(14)において、 $R^{30} \sim R^{34}$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基である。炭化水素基の炭素数は2以上が好適である。合成が容易である観点からは、炭素数は10以下が好適である。

【0089】

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シクロアルキル基、などが挙げられる。なかでも、アルキル基が好適である。

30

【0090】

$R^{30} \sim R^{34}$  は、相互に結合して環を形成してもよい。環を形成する炭素数の合計が2~40であればよく、3~20が好適である。

【0091】

合成が容易である観点からは、 $R^{30} \sim R^{34}$  が水素原子であることが好適である。

【0092】

上記一般式(2)において、Dは、炭素数1~20の2価の有機基である。Dは、ポルフィリン環と一般式(2)中の $E^+$ を連結する。 $E^+$ がDを介してポルフィリン環に結合することにより、 $E^+$ の自由度が向上する。これにより本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステル合成における触媒などとして用いた場合に、 $E^+$ を対イオンとする $X^-$ が求核攻撃し易くなる。これにより、高い触媒活性が得られる。

40

【0093】

$E^+$ の自由度の観点からは、Dの炭素数は2以上であることが好適である。一方、Dの炭素数が20を超えた場合、コスト高になる。Dの炭素数は15以下であることが好適である。

【0094】

上記一般式(2)において、Dにおける有機基が下記一般式(4)

【0095】

50

## 【化24】



## 【0096】

(式中、Jは、酸素原子、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、硫黄原子、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 又は単結合である。aは、0以上の整数であり、bは、1以上の整数である。)

## 【0097】

で表される有機基であることが好適である。このような有機基はフレキシブルであるため、 $\text{E}^+$ の自由度がより高くなる。これにより、本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステル合成における触媒などとして用いた場合に、 $\text{E}^+$ を対イオンとする $\text{X}^-$ がさらに求核攻撃し易くなる。これにより、触媒活性がさらに高くなる。上記一般式(4)中のJは、酸素原子、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、硫黄原子、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 又は単結合である。合成が容易である観点からは、Jが、酸素原子、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ であることが好適であり、酸素原子であることがより好適である。aは、0以上の整数であり、bは、1以上の整数である。合成が容易である観点からは、aが0であることが好適である。すなわち、Jがポルフィリン環に直接結合していることが好適である。

## 【0098】

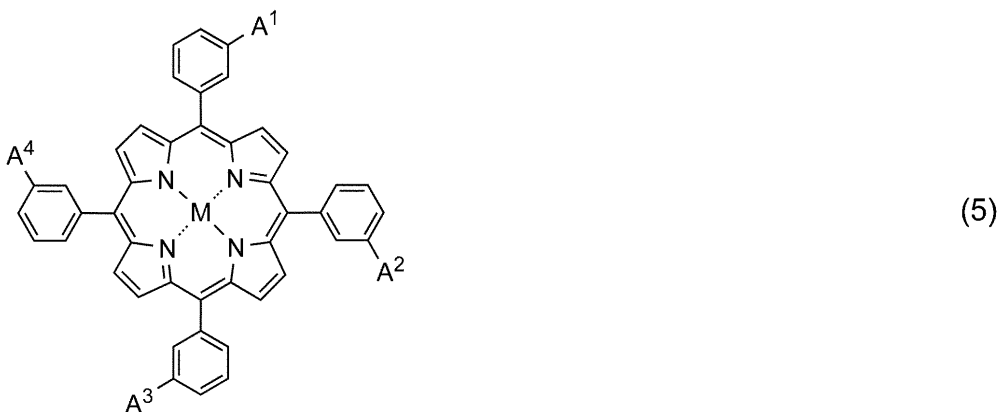
上記一般式(2)におけるXは、ハロゲン原子である。Xはアニオン(すなわち $\text{X}^-$ )となつて、一般式(2)中の $\text{E}^+$ と塩を形成する。Xは特に限定されないが、本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステル合成における触媒などとして用いた場合に、求核攻撃し易い観点からは、Xが臭素原子又はヨウ素原子であることが好適であり、臭素原子であることがより好適である。

## 【0099】

合成が容易である観点からは、前記一般式(1)中の $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ のフェニル基に対する結合位置が同じであることも好適である。また、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ の結合位置がフェニル基のメタ位又はパラ位であることが合成時に立体異性体が生じないため好適である。また、本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステル合成における触媒などとして用いた場合に、立体障害が生じない点からも $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ の結合位置がフェニル基のメタ位又はパラ位であることが好適である。そして、前記一般式(1)は、下記一般式(5)

## 【0100】

## 【化25】



## 【0101】

(式中、M及び $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ は、上記一般式(1)に同じである。)

## 【0102】

で表されるものであることがより好適である。この場合には、本発明の金属ポルフィリン錯体を環状炭酸エステル合成における触媒などとして用いた場合に、 $\text{E}^+$ を対イオンと



する  $X^-$  がさらに求核攻撃し易くなる。これにより、さらに高い触媒活性が得られる。

【0103】

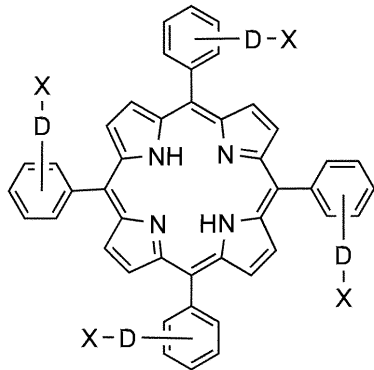
合成が容易である観点からは、 $A^1 \sim A^4$  はすべて同じものであることが好適である。

【0104】

上記一般式(1)で表される本発明の金属ポルフィリン錯体を合成する方法は特に限定されるものではないが、好適な合成方法は、下記一般式(6)

【0105】

【化26】



(6)

10

【0106】

(式中、D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

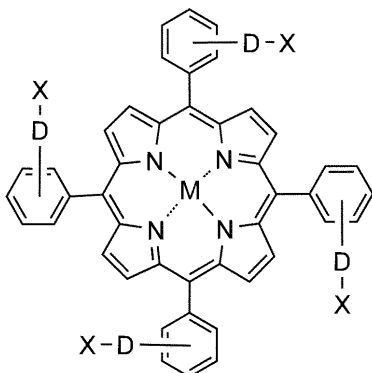
20

【0107】

で表されるポルフィリンと、金属Mの塩を反応させて、下記一般式(7)

【0108】

【化27】



(7)

30

【0109】

(式中、Mは、上記一般式(1)に同じである。D及びXは、上記一般式(2)に同じである。)

【0110】

で表される金属錯体を得た後に、当該金属錯体と、3級アミン又は3級ホスフィンを反応させて、上記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体を得る製造方法である。ここで、金属Mは、上記一般式(1)に同じである。3級アミン及び3級ホスフィンは、それぞれアンモニウム塩及びホスホニウム塩となり、上記一般式(2)における $E^+$ を形成するものである。通常、ポルフィリン錯体を製造する場合、合成工程の最終段階でポルフィリンと中心金属を反応させる。これに対して、本発明の方法では、上記一般式(6)で表されるポルフィリンに金属Mを導入した後に、3級アミン又は3級ホスフィンを反応させることにより、金属ポルフィリン錯体の収率が向上する。また、この方法は、反応工程も短く、かつ各工程の反応もごく一般的な反応を用いているため、本発明の金属ポルフィリン錯体を容易に製造することができる。そのため、経済的に非常に有利である。

40

【0111】

上記一般式(6)で示されるポルフィリンは、例えば、次のようにして合成できる。ピ

50

ロールとハロゲン化された有機基を有するベンズアルデヒドをトリフルオロ酢酸、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体等（これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい）の酸触媒を用いて環化させた後に、DDQ（2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン）などの酸化剤により酸化させることによって合成する。このときの溶媒としては、ジクロロメタンを用いることができる。反応生成物は、通常の方法で分離手段、例えばカラムクロマトグラフィー又は再結晶などで精製することができる。

【0112】

こうして得られた上記一般式(6)で表されるポルフィリンに中心金属を導入する方法は、中心金属の種類により、適宜選択すればよい。例えば、ポルフィリンと金属塩を溶媒中で混合することにより金属錯体を形成させた後に、水を加えて金属塩を洗浄し、通常の方法で分離手段、例えばカラムクロマトグラフィー又は再結晶などで精製することにより得られる。このとき、ポルフィリン1モルに対して、金属塩を3~20モル混合して反応させることが好適である。溶媒としては、クロロホルム、メタノール、塩化メチレン等が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。反応温度は通常、0~100の範囲で適宜選択される。

10

【0113】

得られた上記一般式(7)で表される金属錯体と、3級アミン又は3級ホスフィン溶媒に溶かした後に溶媒を攪拌することにより上記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体が得られる。このとき、金属錯体1モルに対して、3級アミン又は3級ホスフィンを4~30モル混合して反応させることが好適である。溶媒としては、クロロホルム、アセトニトリル等が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。反応温度は通常、0~100の範囲で適宜選択される。反応生成物は、通常の方法で分離手段、例えばカラムクロマトグラフィー又は再結晶などで精製することができる。

20

【0114】

こうして得られる本発明の金属ポルフィリン錯体からなる二酸化炭素固定化触媒が本発明の好適な実施態様である。本発明の金属ポルフィリン錯体は、C1炭素源として二酸化炭素を用いた合成反応を顕著に促進する。二酸化炭素は、再生可能で安全なC1炭素源であり、二酸化炭素をC1炭素源として用いることのメリットは大きい。また、二酸化炭素排出量の削減の観点からも好ましい。なかでも、本発明の金属ポルフィリン錯体は、二酸化炭素とエポキシドから環状炭酸エステルを合成する反応を顕著に促進する。

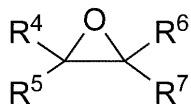
30

【0115】

当該二酸化炭素固定化触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

【0116】

【化28】



(8)

【0117】

(式中、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。)

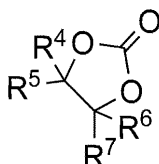
40

【0118】

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

【0119】

【化29】



(9)

50

## 【 0 1 2 0 】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は、上記一般式(8)に同じである。)

## 【 0 1 2 1 】

で表される環状炭酸エステルを得る環状炭酸エステルの製造方法がより好適な実施態様である。当該方法は、溶媒を使用しないため、廃液が発生しないうえに、副生成物が一切発生しないことから、環境負荷が非常に小さい。さらに、本発明の二酸化炭素固定化触媒は従来のポルフィリン錯体と共触媒を用いた方法と比べて、触媒活性が極めて高い。そのため、既存のホスゲンを使用する方法との置き換えが期待できる。

## 【 0 1 2 2 】

上述の反応は、上記一般式(8)で表されるエポキシド及び上記一般式(1)で表される金属ポルフィリン錯体をオートクレーブ等の圧力容器に添加した後に、容器中を二酸化炭素で充填することにより行うことができる。金属ポルフィリン錯体の使用量は特に限定されないが、エポキシドに対して0.0001~0.1mol% (エポキシド1molに対して、金属ポルフィリン錯体0.000001~0.001mol)使用することが好適である。容器中の初期圧力は、0.1~5MPaが好適である。反応温度は、10~200が好適である。本発明の製造方法によれば、このような穏和な条件であっても、効率よく環状炭酸エステルが得られる。

10

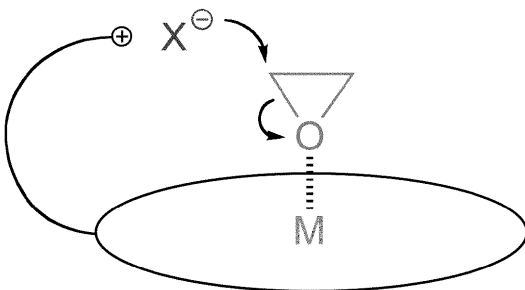
## 【 0 1 2 3 】

本発明の金属ポルフィリン錯体が二酸化炭素とエポキシドの反応を促進するメカニズムとしては、以下のようなことが考えられる。反応のメカニズムを以下の化学式を用いて説明する。

20

## 【 0 1 2 4 】

## 【化30】



30

## 【 0 1 2 5 】

金属ポルフィリン錯体中の中心金属Mがルイス酸として機能することにより原料のエポキシド中の酸素と結合した後に、エポキシド中の炭素に対して $E^+$ を対イオンとする $X^-$ が求核攻撃することにより、エポキシドが開環する。このとき、1つの金属ポルフィリン錯体中の中心金属Mと、 $E^+$ を対イオンとする $X^-$ が同時にエポキシドに対して作用することで反応の律速であるエポキシドの開環反応が促進され反応が顕著に促進するものと考えられる。

## 【 0 1 2 6 】

上記一般式(8)における、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。合成が容易である観点からは、有機基の炭素数は10以下が好適である。

40

## 【 0 1 2 7 】

有機基としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基

50

、アリアルカルボニロキシ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、アルキルアンモニウム基、アリアルアンモニウム基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルアゾ基、アリアルアゾ基等が挙げられる。ここで、置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。有機基は、置換基を有してもよいアルキル基が好適である。

## 【 0 1 2 8 】

$R^4 \sim R^7$  は、相互に結合して環を形成してもよい。環を形成する炭素数の合計が 2 ~ 40 であればよく、3 ~ 20 が好適である。また、環を形成する原子の一部にヘテロ原子が含まれていてもよく、例えば、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

10

## 【 0 1 2 9 】

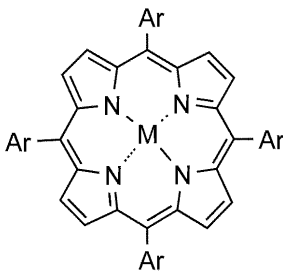
反応が進みやすい観点からは、 $R^4 \sim R^7$  のいずれか 1 つが有機基であり、その他が水素原子であることが好適である。

## 【 0 1 3 0 】

一方、上記一般式 ( 9 ) で表される環状炭酸エステルは、下記一般式 ( 1 0 )

## 【 0 1 3 1 】

## 【化 3 1】



(10)

20

## 【 0 1 3 2 】

( 式中、M は、マグネシウムまたは亜鉛を表し、Ar は、置換基を有していてもよい芳香環を表す。 )

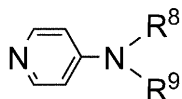
## 【 0 1 3 3 】

で表される金属ポルフィリン錯体からなる触媒、並びに、4 級アンモニウムモノハライド、4 級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式 ( 1 1 )

30

## 【 0 1 3 4 】

## 【化 3 2】



(11)

## 【 0 1 3 5 】

( 式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、相互に結合して環を形成してもよい。 )

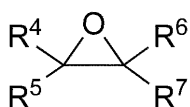
40

## 【 0 1 3 6 】

で表される化合物から選択される少なくとも 1 種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式 ( 8 )

## 【 0 1 3 7 】

## 【化 3 3】



(8)

## 【 0 1 3 8 】

50

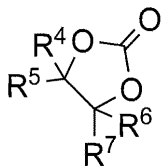
(式中、 $R^4 \sim R^7$  は前記と同義である。)

【0139】

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

【0140】

【化34】



(9)

10

【0141】

(式中、 $R^4 \sim R^7$  は前記と同義である。)

【0142】

で表される環状炭酸エステルを得る製造方法によっても高効率で得られる。特定の共触媒を用いるこの方法を、以下「金属ポルフィリン錯体を用いた2成分法」ということがある。ポルフィリン錯体の中心金属として、マグネシウム又は亜鉛を用いることにより触媒活性が顕著に向上する。このような金属を用いることが2成分法の大きな特徴である。これまで、一般的に、マグネシウム錯体や亜鉛錯体は触媒活性が低いと考えられていたため、触媒用の金属錯体としてはあまり用いられていなかった。マグネシウムや亜鉛のような安価な汎用金属を用いることで、触媒活性が顕著に向上することは驚くべきことである。このとき、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び上記一般式(11)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒を用いることも重要である。上述のマグネシウム又は亜鉛のポルフィリン錯体と、このような共触媒を組み合わせるにより、触媒活性が顕著に向上する。

20

【0143】

上述の反応は、一般式(8)で表されるエポキシド、一般式(10)で表される金属ポルフィリン錯体、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び上記一般式(11)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒をオートクレーブ等の圧力容器に加え、容器中に二酸化炭素を充填することにより反応を行うことができる。金属ポルフィリン錯体の使用量は特に限定されないが、エポキシドに対して、0.0001~1mol% (エポキシド1molに対して、金属ポルフィリン錯体0.000001~0.01mol) 使用することが好適である。共触媒の使用量は特に限定されないが、エポキシドに対して、0.0001~1mol% (エポキシド1molに対して、共触媒0.000001~0.01mol) 使用することが好適である。金属ポルフィリン錯体及び共触媒の使用量以外の反応条件は、上述した、一般式(1)で表される、4級アンモニウム基又は4級ホスホニウム基を分子内に有する金属ポルフィリン錯体からなる二酸化炭素固定化触媒を用いた環状炭酸エステルの製造方法(以下、「2官能性触媒法」ということがある)と同様の条件で行うことができる。

30

【0144】

上記一般式(10)において、Mは、マグネシウム又は亜鉛である。

40

【0145】

上記一般式(10)において、Arは、置換基を有していてもよい芳香環を表す。芳香環としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基又はフェナントリル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基が好適である。芳香環が置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0146】

前記4級アンモニウムモノハライド及び前記4級ホスホニウムモノハライドとしては、下記一般式(13)

【0147】

【化 3 5】



(式中、Gは、上記一般式(3)に同じである。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup>は、それぞれ独立して炭素数1 ~ 20の1価の有機基である。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。Xは、上記一般式(2)に同じである。)

【0148】

で表されるものが好適である。

10

【0149】

上記一般式(13)において、R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup>は、それぞれ独立して炭素数1 ~ 20の1価の有機基である。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup>は、上記一般式(3)中のR<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>と同様のものが用いられる。R<sup>26</sup> ~ R<sup>29</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。環を形成する炭素数の合計が2 ~ 40であればよく、2 ~ 20が好適である。また、環を形成する原子の一部にヘテロ原子が含まれていてもよく、例えば、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

【0150】

上記一般式(11)における、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立して炭素数1 ~ 20の1価の有機基である。合成が容易である観点からは、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>における炭素数は10以下であることが好適である。有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基などが挙げられる。なかでも、アルキル基、アリール基がより好適である。

20

【0151】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基等が挙げられる。なかでも、安価に入手できるメチル基が好適である。

30

【0152】

R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、相互に結合して環を形成してもよい。この場合には、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の炭素数の合計が2 ~ 40であればよく、2 ~ 20であることが好適である。また、環を形成する原子の一部にヘテロ原子が含まれていてもよく、例えば、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

【0153】

上記一般式(8)で表されるエポキシドは、2官能性触媒法に用いられるエポキシドと同じものが使用される。

【0154】

上記一般式(10)で表される金属ポルフィリン錯体の製造方法は、特に限定されず、例えば、ポルフィリンと金属塩を溶媒中で混合することにより金属錯体を形成させた後に、水を加えて過剰の金属塩を洗浄することにより得ることができる。ポルフィリンは、市販のものを好適に使用できる。この場合には、コストがより低減する。また、上述の2官能性触媒法における、一般式(6)で示されるポルフィリンの製造方法において、ハロゲン化された有機基を有するベンズアルデヒドの代わりに、各種芳香族アルデヒドを用いることによっても得られる。

40

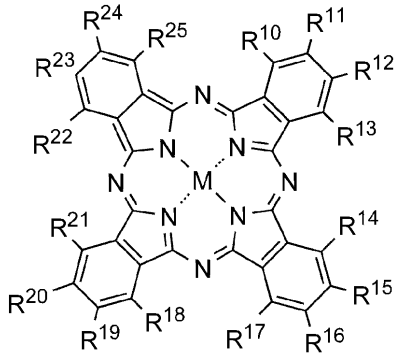
【0155】

また、上記一般式(9)で表される環状炭酸エステルは、下記一般式(12)

【0156】

50

## 【化 3 6】



(12)

10

## 【 0 1 5 7】

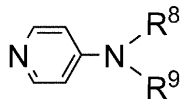
(式中、Mは、マグネシウムまたは亜鉛である。R<sup>10</sup> ~ R<sup>25</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1 ~ 20の1価の炭化水素基又はハロゲン原子である。)

## 【 0 1 5 8】

で表される金属フタロシアニン錯体からなる錯体、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び下記一般式(11)

## 【 0 1 5 9】

## 【化 3 7】



(11)

20

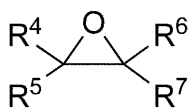
## 【 0 1 6 0】

(式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、前記と同義である。)

## 【 0 1 6 1】

で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒の存在下、二酸化炭素と下記一般式(8)

## 【化 3 8】



(8)

30

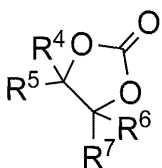
(式中、R<sup>4</sup> ~ R<sup>7</sup>は、前記と同義である。)

## 【 0 1 6 2】

で表されるエポキシドを反応させて、下記一般式(9)

## 【 0 1 6 3】

## 【化 3 9】



(9)

40

## 【 0 1 6 4】

(式中、R<sup>4</sup> ~ R<sup>7</sup>は、前記と同義である。)

## 【 0 1 6 5】

で表される環状炭酸エステルを得る製造方法によっても高効率で得られる。当該方法は、上述の「金属ポルフィリン錯体を用いた2成分法」において、ポルフィリンの代わりに、フタロシアニンを用いた方法である。この方法においても、中心金属Mがマグネシウム又は亜鉛であり、なおかつ、共触媒として4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウ

50

ムモノハライド及び上記一般式(11)で表される化合物から選択される少なくとも1種を用いることが重要であると考えられる。

【0166】

上記一般式(8)で表されるエポキシド、一般式(12)で表される金属フタロシアン錯体からなる錯体、並びに、4級アンモニウムモノハライド、4級ホスホニウムモノハライド及び上記一般式(11)で表される化合物から選択される少なくとも1種からなる共触媒をオートクレーブ等の圧力容器に加え、容器中に二酸化炭素を充填することにより反応を行うことができる。金属フタロシアン錯体の使用量は特に限定されないが、エポキシドに対して、0.0001~1mol%(エポキシド1molに対して、金属フタロシアン錯体0.000001~0.01mol)使用することが好適である。共触媒の使用量は特に限定されないが、エポキシドに対して、0.0001~1mol%(エポキシド1molに対して、共触媒0.000001~0.01mol)使用することが好適である。金属フタロシアン錯体及び共触媒の使用量以外の反応条件は、上述した、2官能性触媒法と同様の条件で行うことができる。

10

【0167】

上記一般式(12)において、 $R^{10} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基又はハロゲン原子である。

【0168】

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリーラルキル基、アリーラルケニル基、アリーラルキニル基、シクロアルキル基、などが挙げられる。なかでも、アルキル基が好適である。合成が容易である観点からは、炭化水素基の炭素数は10以下であることが好適である。

20

【0169】

$R^{10} \sim R^{25}$ が水素原子又はハロゲン原子であることが好適である。

【0170】

共触媒及び原料のエポキシドは、上述した金属ポルフィリン錯体を用いた2成分法において用いられるものと同じものが使用される。

【0171】

上記一般式(11)で表される金属フタロシアン錯体の製造方法は、特に限定されず、例えば、フタロシアンと金属塩を溶媒中で混合することにより金属錯体を形成させた後に、水を加えて過剰の金属塩を洗浄することにより得ることができる。フタロシアンは市販のものを好適に使用できる。これにより、コストがより低減する。

30

【実施例】

【0172】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0173】

測定に用いた測定機器は以下の通りである。

融点測定器：Mettler Toledo, FP-62

IR測定装置：Shimadzu, FTIR-8900

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz)測定装置：Varian, Unity Inova AS600

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz)測定装置：Varian, Unity Inova AS600

40

【0174】

[1] 二官能性触媒の合成

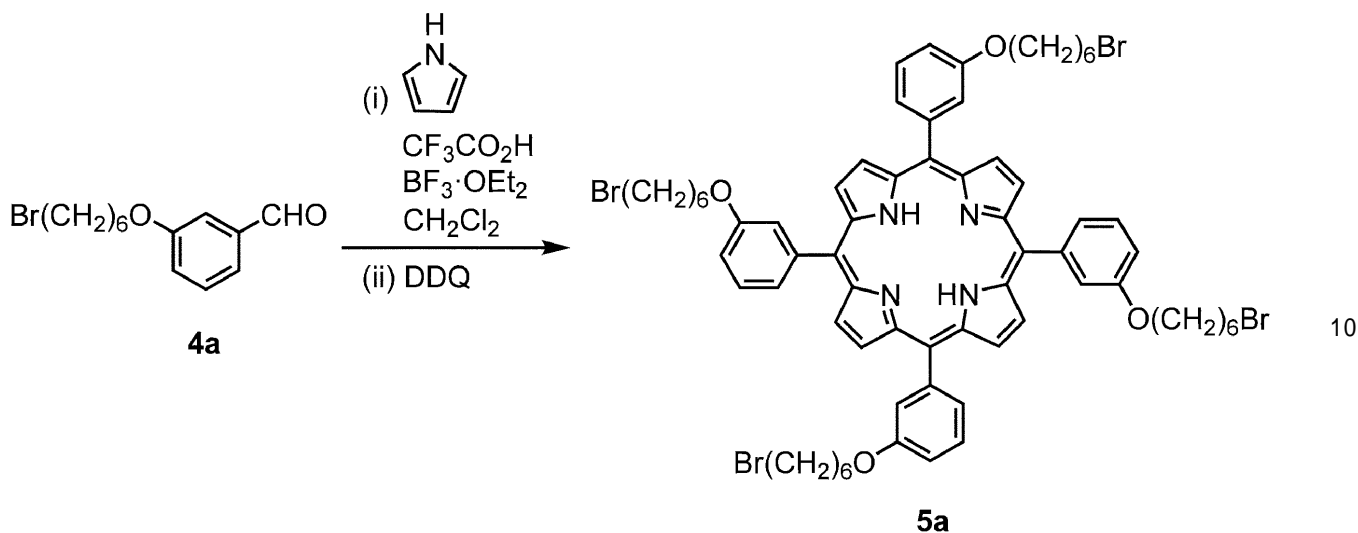
【0175】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-bromohexyloxy)phenyl]porphyrin (5a)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

【0176】



## 【化40】



## 【0177】

ピロール(695  $\mu$ L, 10.0 mmol)と3-(6-ブロモヘキシルオキシ)ベンズアルデヒド(4a) (2.86 g, 10.0 mmol)を脱水塩化メチレン(1.0 L)に溶かした溶液をアルゴンバブリングし、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(12  $\mu$ L, 0.097 mmol)とトリフルオロ酢酸(670  $\mu$ L, 9.02 mmol)を加えた。この混合溶液を遮光して室温で4時間攪拌した。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(2.27 g, 10.0 mmol)を加え、さらに9時間攪拌した。反応混合物にトリエチルアミン(1.0 mL, 7.2 mmol)を加え、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー[クロロホルム/ヘキサン(2:1)]により精製し、化合物5a(紫色の固体)を得た(収量1.73 g、収率52%)。

20

## 【0178】

<sup>1</sup>H NMR (重クロロホルム, 600 MHz) -2.80 (s, 2H), 1.55 (br s, 16H), 1.89-1.92 (m, 16H), 3.41 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 4.15 (t, J = 6.4 Hz, 8H), 7.32 (dd, J = 2.3, 8.5 Hz, 4H), 7.63 (t, J = 7.9 Hz, 4H), 7.77 (s, 4H), 7.81 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 8.90 (s, 8H)

<sup>13</sup>C NMR (重クロロホルム, 150 MHz, 50  $^{\circ}$ ) 25.4, 28.0, 29.2, 32.7, 33.5, 68.2, 114.3, 120.0, 121.4, 127.5, 127.6, 131.1, 143.6, 146.7, 157.6

30

IR (臭化カリウム) 3317, 3063, 2932, 2862, 1589, 1466, 1435, 1342, 1281, 1173, 1042, 972, 926, 795, 733, 648  $\text{cm}^{-1}$

Anal. Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 61.36; H, 5.60; N, 4.21. Found: C, 60.99; H, 5.76; N, 4.11

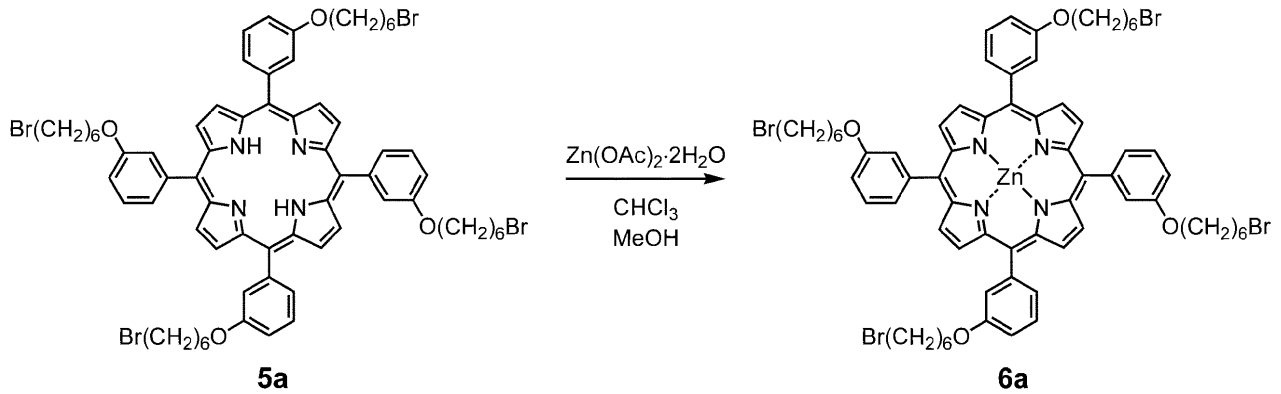
MS (FAB) calcd for C<sub>68</sub>H<sub>75</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 1331.2, found 1331.3 (M + H)

## 【0179】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-bromohexyloxy)phenyl]porphyrin zinc(II) (6a)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【0180】

## 【化41】



10

ポルフィリン5a(266mg, 0.200mmol)を脱水クロロホルムに溶かし、窒素雰囲気下、70℃で45分撹拌した。酢酸亜鉛二水和物(439mg, 2.00mmol)を脱水メタノール(4 mL)に溶かして加え、70℃で4時間撹拌した。室温まで冷やし、濃縮した後、水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔塩化メチレン/ヘキサン(2:1)〕により精製し、化合物6a(赤紫色の固体)を得た(収量272 mg、収率98%)。

## 【0181】

$^1\text{H}$  NMR (重クロロホルム, 600 MHz) 1.53-1.55 (m, 16H), 1.88-1.90 (m, 16H), 3.40 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8H), 4.11-4.15 (m, 8H), 7.30-7.32 (m, 4H), 7.63 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.76-7.77 (m, 4H), 7.81 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 9.00 (s, 8H)

20

$^{13}\text{C}$  NMR (重クロロホルム, 150 MHz) 25.3, 27.9, 29.1, 32.6, 33.7, 67.9, 114.0, 120.9, 121.0, 127.3, 127.5, 132.0, 144.0, 150.1, 157.1

IR (臭化カリウム) 3062, 2936, 2858, 1597, 1578, 1477, 1435, 1339, 1285, 1258, 1184, 1049, 999, 937, 799, 721, 702, 648  $\text{cm}^{-1}$

Anal. Calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ : C, 58.57; H, 5.20; N, 4.02. Found: C, 58.65; H, 5.25; N, 3.70

MS (FAB) calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{73}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4^{64}\text{Zn}$  1393.2, found 1393.2 (M + H)

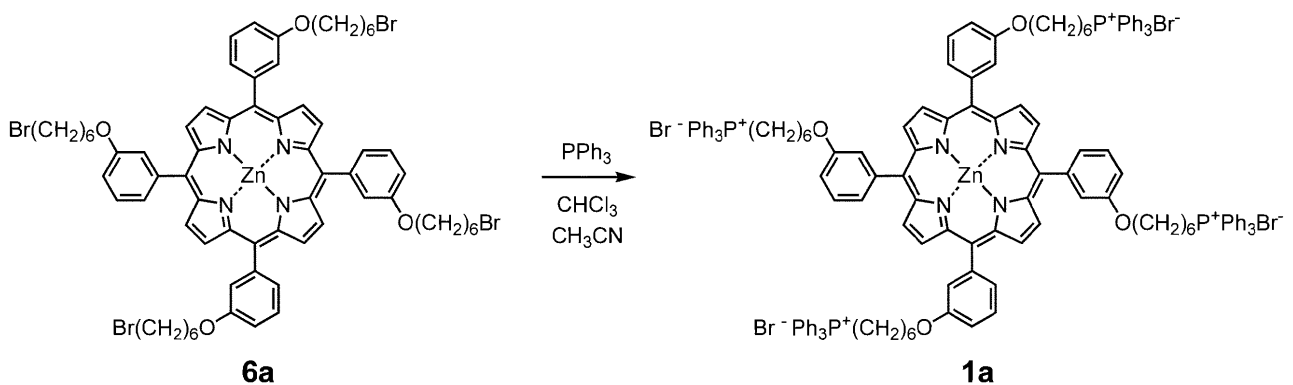
## 【0182】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-triphenylphosphoniohexyloxy)phenyl]porphyrin zinc(II) tetrabromide (1a)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

30

## 【0183】

## 【化42】



40

## 【0184】

化合物6a (139 mg, 0.100 mmol)とトリフェニルホスフィン(315 mg, 1.20 mmol)を脱水クロロホルム(1 mL)と脱水アセトニトリル(1 mL)の混合溶媒に溶かし、遮光してアルゴン雰囲気下、70℃で48時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷やし、濃縮した。粗生成物をジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。再結晶(塩化メチレン/ジエチルエーテル)により

50

、亜鉛ポルフィリン錯体1a（紫色の固体）を得た（収量207 mg、収率85%）。

【 0 1 8 5 】

$^1\text{H}$  NMR (d<sub>6</sub>-ジメチルスルホキシド, 600 MHz) 1.50-1.55 (m, 24H), 1.74-1.81 (m, 8H), 3.59 (br s, 8H), 4.13 (br s, 8H), 7.35-7.36 (m, 4H), 7.66-7.83 (m, 72H), 8.78 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重メタノール, 150 MHz) 22.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 51.6$  Hz), 23.3, 26.3, 29.8, 30.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.6$  Hz), 68.8, 114.2, 119.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 85.7$  Hz), 121.6, 122.8, 128.4, 128.6, 131.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz), 132.6, 134.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.7$  Hz), 136.0, 145.8, 151.2, 158.5

$^{31}\text{P}$  NMR (重メタノール, 243 MHz) 24.2

IR (臭化カリウム) 3055, 2932, 2862, 1582, 1474, 1435, 1327, 1281, 1173, 1111, 1057, 995, 934, 787, 725, 687  $\text{cm}^{-1}$

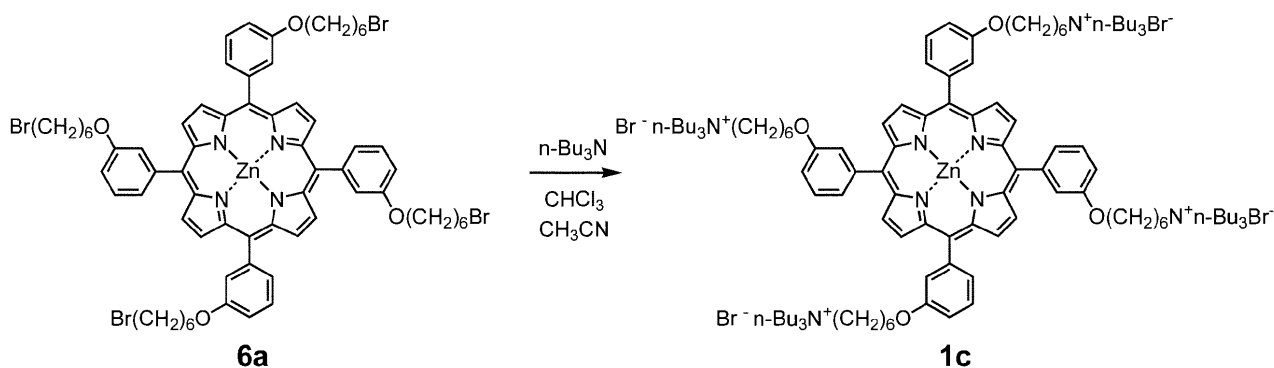
HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{140}\text{H}_{132}^{\text{81}}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4^{\text{64}}\text{Zn}$  2363.5979, found 2363.5986 (M - Br)

【 0 1 8 6 】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-tributylammoniohexyloxy)phenyl]porphyrin zinc(II) tetra bromide (1c) の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

【 0 1 8 7 】

【 化 4 3 】



【 0 1 8 8 】

化合物6a (110 mg, 0.0788 mmol)とトリブチルアミン(0.45 mL, 1.9 mmol)を脱水クロロホルム(0.79 mL)と脱水アセトニトリル(0.79 mL)の混合溶媒に溶かし、遮光して窒素雰囲気下、70 で90時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、濃縮した。トリブチルアミンの層をピペットで除いた。混合物に塩化メチレンを加え、0.5% 臭化水素酸と臭化ナトリウムを含む水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。再結晶(塩化メチレン/ジエチルエーテル)により、亜鉛ポルフィリン錯体1c（紫色の固体）を得た（収量123 mg、収率73%）。

【 0 1 8 9 】

$^1\text{H}$  NMR (重メタノール, 600 MHz) 0.92-0.97 (m, 36H), 1.31-1.64 (m, 72H), 1.89 (br s, 8H), 3.11-3.20 (m, 32H), 4.19-4.20 (m, 8H), 7.34-7.35 (m, 4H), 7.62-7.65 (m, 4H), 7.73-7.77 (m, 8H), 8.85 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重メタノール, 150 MHz) 14.0, 20.5, 22.58, 22.62, 24.6, 26.6, 26.9, 30.1, 59.3, 68.9, 114.3, 121.6, 122.7, 128.4, 128.6, 132.7, 145.9, 151.3, 158.7

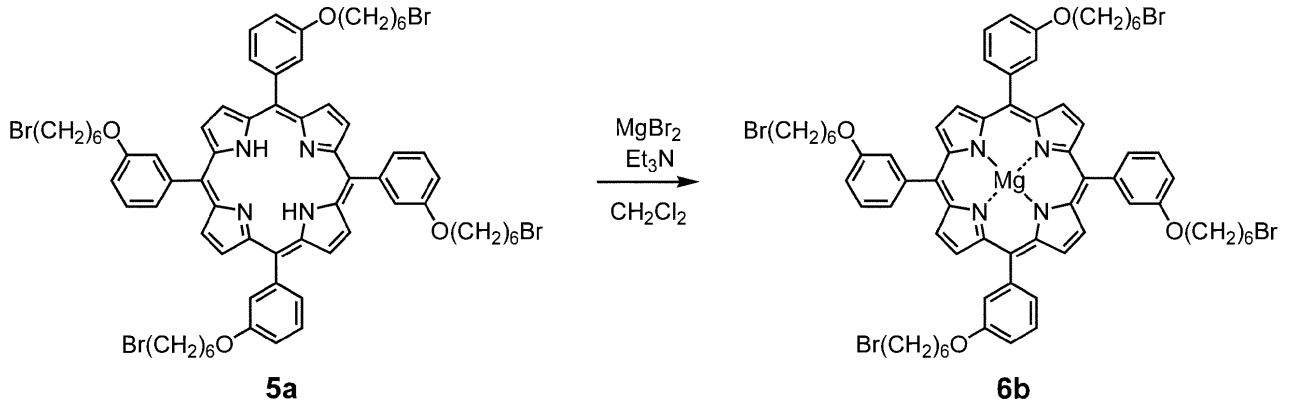
IR (臭化カリウム) 3063, 2936, 2870, 1597, 1574, 1474, 1431, 1385, 1335, 1285, 1258, 1180, 1049, 995, 937, 880, 791, 718, 702  $\text{cm}^{-1}$

【 0 1 9 0 】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-bromohexyloxy)phenyl]porphyrin magnesium(II) (6b)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

【 0 1 9 1 】

## 【化44】



10

## 【0192】

化合物5a (266 mg, 0.200 mmol)と臭化マグネシウム(368 mg, 2.00 mmol)を脱水塩化メチレン(17 mL)中、窒素雰囲気下、室温で5分撹拌した。トリエチルアミン(1.7 mL, 12 mmol)を加え、室温で30分撹拌した。混合溶液を0.5% 塩酸と水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。再結晶(塩化メチレン/ヘキサン)により、化合物6b(紫色の固体)を得た(収量261 mg、収率96%)。

## 【0193】

$^1\text{H}$  NMR (重クロロホルム, 600 MHz) 1.53-1.54 (m, 16H), 1.86-1.91 (m, 16H), 3.40 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8H), 4.14 (t,  $J = 6.4$  Hz, 8H), 7.29 (dd,  $J = 2.0, 8.4$  Hz, 4H), 7.60 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.78 (br s, 4H), 7.81 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 8.91 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重クロロホルム, 150 MHz, 50 ) 25.3, 27.9, 29.1, 32.7, 33.5, 68.3, 113.9, 121.3, 121.7, 126.9, 128.0, 131.8, 145.1, 149.9, 156.9

IR (臭化カリウム) 3055, 2932, 2862, 1666, 1597, 1474, 1427, 1389, 1335, 1281, 1180, 1049, 995, 941, 880, 795, 725, 640  $\text{cm}^{-1}$

Anal. Calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{Br}_4\text{MgN}_4\text{O}_4$ : C, 60.35; H, 5.36; N, 4.14. Found: C, 60.12; H, 5.48; N, 3.76

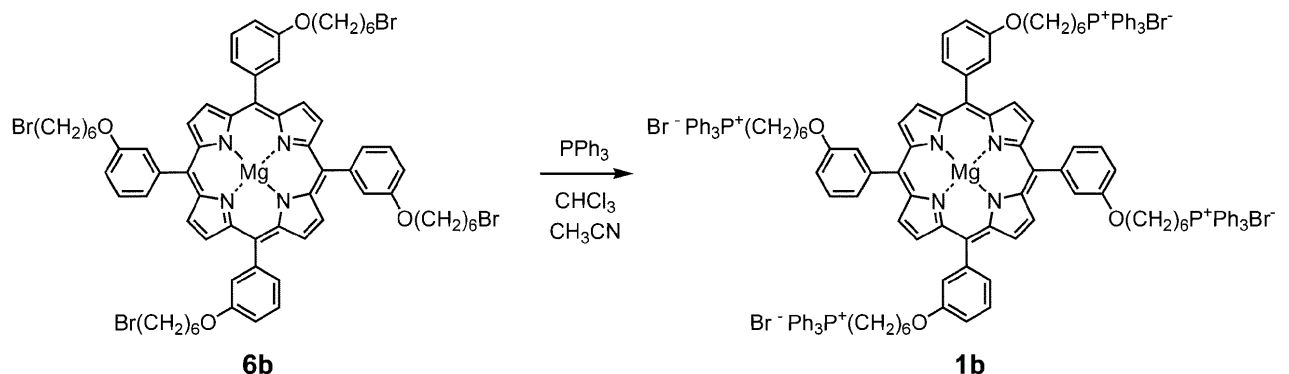
MS (FAB) calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{73}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{MgN}_4\text{O}_4$  1353.2, found 1353.2 (M + H)

## 【0194】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-triphenylphosphoniohexyloxy)phenyl]porphyrin magnesium(II) tetrabromide (1b)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【0195】

## 【化45】



40

## 【0196】

化合物6b (271 mg, 0.200 mmol)とトリフェニルホスフィン(630 mg, 2.40 mmol)を脱水クロロホルム(2 mL)と脱水アセトニトリル(2 mL)の混合溶媒に溶かし、遮光してアルゴン雰囲気下、70 で48時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷やし、濃縮した。粗生成物をジエチルエーテルで洗浄し、濾過した。再結晶(塩化メチレン/ジエチルエーテル)により、マグネシウムポルフィリン錯体1bを紫色の固体として得た(収量337 mg、収率70%)。

50

## 【 0 1 9 7 】

$^1\text{H}$  NMR (重メタノール, 600 MHz) 1.58-1.69 (m, 24H), 1.82 (br s, 8H), 3.35-3.38 (m, 8H), 4.15 (br s, 8H), 7.31 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 7.62-7.74 (m, 72H), 8.77-8.78 (m, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重メタノール, 150 MHz) 22.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 49.9$  Hz), 23.3, 26.3, 29.8, 31.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz), 68.8, 114.0, 119.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 85.1$  Hz), 122.6, 122.9, 128.3, 128.8, 131.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz), 132.7, 134.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz), 136.1, 146.3, 151.1, 158.5

$^{31}\text{P}$  NMR (重メタノール, 243 MHz) 28.2

IR (臭化カリウム) 3055, 2939, 2862, 1593, 1516, 1477, 1435, 1331, 1285, 1254, 1180, 1111, 1061, 995, 934, 883, 795, 721, 691  $\text{cm}^{-1}$

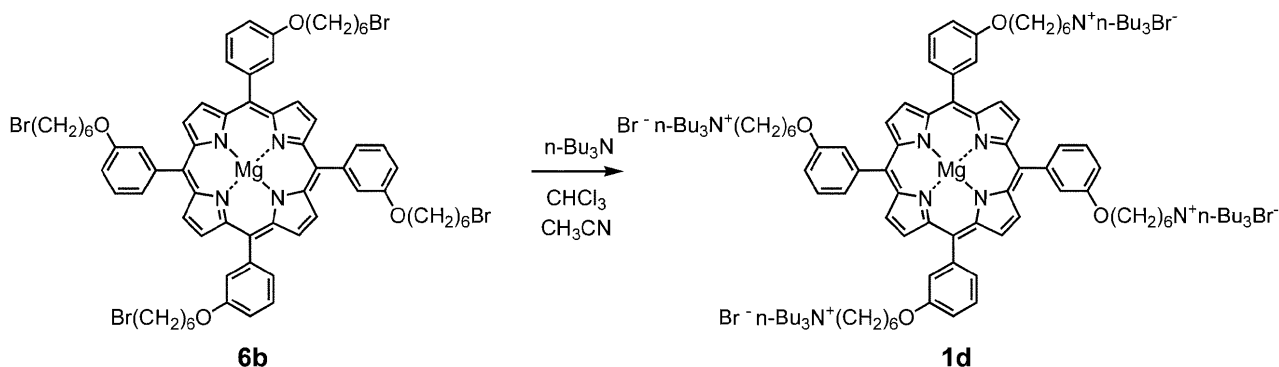
10

## 【 0 1 9 8 】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(6-tributylammoniohexyloxy)phenyl]porphyrin magnesium(II) tetrabromide (1d)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【 0 1 9 9 】

## 【 化 4 6 】



20

## 【 0 2 0 0 】

化合物6b (135 mg, 0.100 mmol)とトリブチルアミン(0.57 mL, 2.4 mmol)を脱水クロロホルム(1 mL)と脱水アセトニトリル(1 mL)の混合溶媒に溶かし、遮光してアルゴン雰囲気下、70 °Cで90時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、濃縮した。トリブチルアミンの層をピペットで除いた。得られた混合物に塩化メチレンを加え、0.5% 臭化水素酸と臭化ナトリウムを含む水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。再結晶(塩化メチレン/ジエチルエーテル)により、マグネシウムポルフィリン錯体1d(紫色の固体)を得た(収量157 mg、収率75%)。

30

## 【 0 2 0 1 】

$^1\text{H}$  NMR (重メタノール, 600 MHz) 0.93-1.01 (m, 36H), 1.32-1.36 (m, 24H), 1.45-1.50 (m, 8H), 1.57-1.71 (m, 40H), 1.89-1.95 (m, 8H), 3.14-3.24 (m, 32H), 4.21 (br s, 8H), 7.34 (dd,  $J = 1.8, 8.6$  Hz, 4H), 7.63 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.74-7.75 (m, 4H), 7.78 (d,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 8.81-8.82 (m, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重メタノール, 150 MHz) 14.0, 20.6, 22.6, 22.7, 24.7, 26.6, 26.9, 30.1, 59.3, 68.9, 114.2, 122.6, 122.8, 128.3, 128.8, 132.7, 146.4, 151.2, 158.6

40

IR (臭化カリウム) 3038, 2963, 2876, 1597, 1578, 1474, 1431, 1383, 1333, 1279, 1184, 1165, 997, 937, 880, 799, 727, 710, 694  $\text{cm}^{-1}$

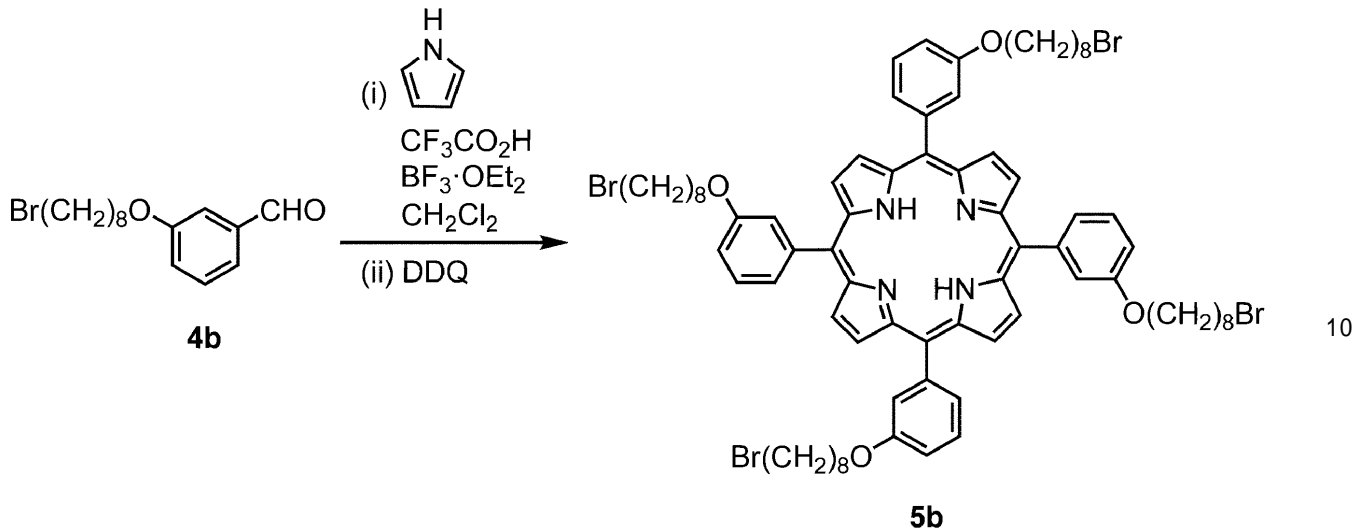
HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{116}\text{H}_{180}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2\text{MgN}_8\text{O}_4$  2014.1487, found 2014.1243 (M - Br)

## 【 0 2 0 2 】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(8-bromooctyloxy)phenyl]porphyrin (5b)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【 0 2 0 3 】

## 【化47】



## 【0204】

ピロール(0.81 mL, 12 mmol)と3-(8-ブロモオクチルオキシ)ベンズアルデヒド(4b) (3.66 g, 11.7 mmol)を脱水塩化メチレン(1.2 L)に溶かした溶液をアルゴンバブリングし、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(15  $\mu$ L, 0.12 mmol)とトリフルオロ酢酸(0.78 mL, 11 mmol)を加えた。この混合溶液を遮光して室温で4時間攪拌した。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(2.66 g, 11.7 mmol)を加え、室温で13時間攪拌した。反応混合物にトリエチルアミン(1.2 mL, 8.6 mmol)を加え、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー〔クロロホルム/ヘキサン(4:3)〕により精製し、化合物5b(高粘性な紫色の固体)を得た(収量2.24 g、収率53%)。

20

## 【0205】

$^1\text{H}$  NMR (重クロロホルム, 600 MHz) -2.79 (s, 2H), 1.35-1.46 (m, 24H), 1.50-1.54 (m, 8H), 1.82-1.90 (m, 16H), 3.38 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8H), 4.15 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H), 7.33 (dd,  $J = 2.0, 8.4$  Hz, 4H), 7.64 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.78 (s, 4H), 7.81 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 8.91 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重クロロホルム, 150 MHz, 50  $^\circ\text{C}$ ) 26.0, 28.1, 28.6, 29.2, 29.4, 32.8, 33.6, 68.3, 114.3, 120.0, 121.4, 127.4, 127.6, 131.1, 143.5, 146.8, 157.6

IR (塩化メチレン) 3317, 3031, 2932, 2862, 1597, 1466, 1435, 1396, 1350, 1281, 1180, 1042, 995, 980, 918, 872, 802, 748, 702, 640  $\text{cm}^{-1}$

MS (FAB) calcd for  $\text{C}_{76}\text{H}_{91}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  1443.4, found 1443.4 (M + H)

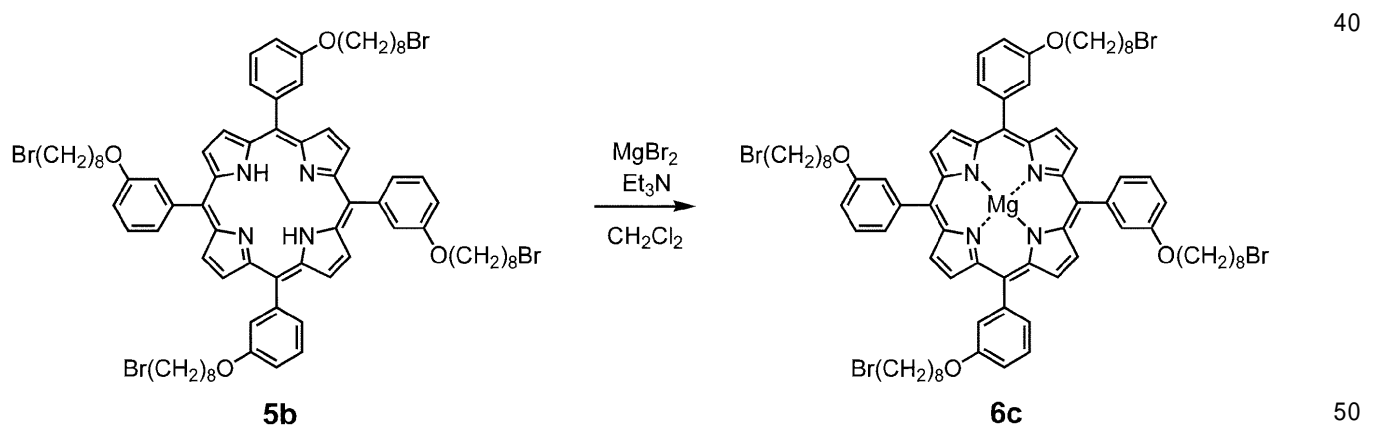
30

## 【0206】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(8-bromooctyloxy)phenyl]porphyrin magnesium (6c)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【0207】

## 【化48】



## 【 0 2 0 8 】

化合物5b (588 mg, 0.407 mmol)と臭化マグネシウム(752 mg, 4.09 mmol)を脱水塩化メチレン(34 mL)中、窒素雰囲気下、室温で5分攪拌した。トリエチルアミン(3.4 mL, 24 mmol)を加え、室温で30分攪拌した。混合溶液を0.5% 塩酸と水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。再結晶(塩化メチレン/ヘキサン)により、化合物6c(紫色の固体)を得た。(収量547 mg、収率92%)

## 【 0 2 0 9 】

$^1\text{H}$  NMR (重クロロホルム, 600 MHz) 1.33-1.52 (m, 32H), 1.80-1.85 (m, 16H), 3.36 (t,  $J = 6.8$  Hz, 8H), 4.03-4.09 (m, 8H), 7.24-7.25 (m, 4H), 7.59 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.73 (br s, 4H), 7.80 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 8.91 (s, 8H)

10

$^{13}\text{C}$  NMR (重クロロホルム, 150 MHz) 25.7, 25.76, 25.80, 25.83, 28.0, 28.59, 28.60, 28.9, 28.96, 29.04, 29.07, 29.10, 32.7, 33.9, 68.3, 113.76, 113.84, 121.3, 121.4, 126.9, 127.8, 131.9, 144.8, 149.7, 156.5, 156.6 (アトミック異性体のシグナルが観測された)

IR (塩化メチレン) 3047, 2936, 2858, 1597, 1576, 1518, 1472, 1431, 1391, 1333, 1285, 1265, 1207, 1184, 1165, 1067, 999, 937, 870, 800, 785, 756, 708, 644  $\text{cm}^{-1}$

Anal. Calcd for  $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{Br}_4\text{MgN}_4\text{O}_4$ : C, 62.29; H, 6.05; N, 3.82. Found: C, 62.24; H, 5.97; N, 3.57

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{76}\text{H}_{88}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{MgN}_4\text{O}_4$  1465.3, found 1465.4 (M + H)

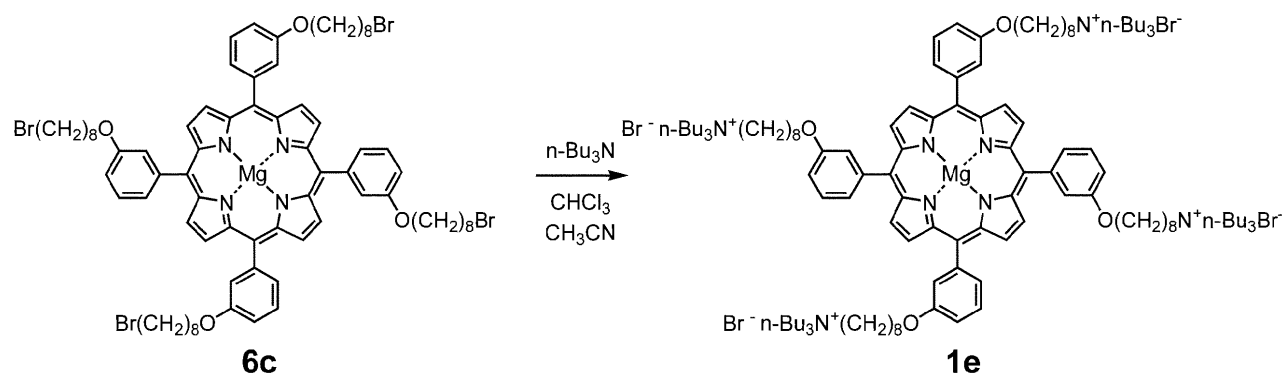
## 【 0 2 1 0 】

5,10,15,20-Tetrakis[3-(8-tributylammoniooctyloxy)phenyl]porphyrin magnesium(II) tetrabromide (1e)の合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

20

## 【 0 2 1 1 】

## 【 化 4 9 】



30

## 【 0 2 1 2 】

化合物6c (147 mg, 0.100 mmol)とトリブチルアミン(0.57 mL, 2.4 mmol)を脱水クロロホルム(1 mL)と脱水アセトニトリル(1 mL)の混合溶媒に溶かし、遮光してアルゴン雰囲気下、70 °Cで92時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、濃縮した。トリブチルアミンの層をピペットで除いた。混合物に塩化メチレンを加え、0.5% 臭化水素酸と臭化ナトリウムを含む水で洗浄した。混合物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。再結晶(塩化メチレン/ジエチルエーテル)により、マグネシウムポルフィリン錯体1e(紫色の固体)を得た(収量187 mg、収率85%)。

40

## 【 0 2 1 3 】

$^1\text{H}$  NMR (重メタノール, 600 MHz) 0.90-0.99 (m, 36H), 1.21-1.52 (m, 88H), 1.84-1.87 (m, 8H), 2.98-3.00 (m, 32H), 4.16 (br s, 8H), 7.31 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 7.62 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 7.73 (br s, 4H), 7.77 (br s, 4H), 8.85 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (重メタノール, 150 MHz) 14.0, 20.5, 22.6, 24.6, 27.0, 27.1, 29.9, 30.1, 30.4, 59.2, 59.4, 69.2, 114.2, 122.6, 122.8, 128.3, 128.8, 132.8, 146.4, 151.2, 158.7

IR (臭化カリウム) 3038, 2939, 2876, 1597, 1578, 1474, 1433, 1383, 1333, 1281, 12

50

07, 1184, 1165, 997, 937, 880, 799, 712, 696  $\text{cm}^{-1}$

HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{124}\text{H}_{196}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2\text{MgN}_8\text{O}_4$  2126.2739, found 2126.2368 (M - Br)

【0214】

上述のようにして合成した亜鉛ポルフィリン錯体 (1 a 及び 1 c) 及びマグネシウムポルフィリン錯体 (1 b 及び 1 d 及び 1 e) を触媒として用いた環状炭酸エステル合成を行った。

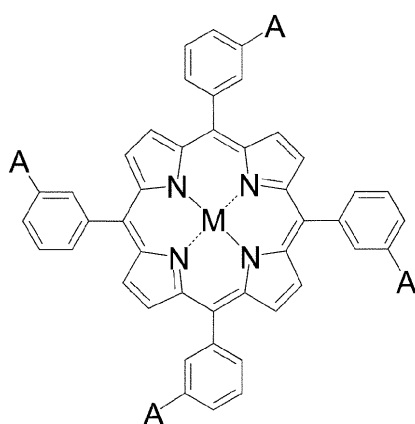
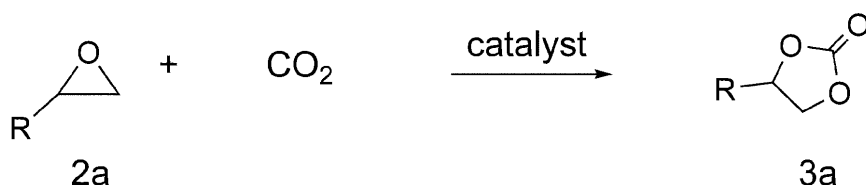
【0215】

実施例 1

触媒に亜鉛ポルフィリン錯体 1 a を用いた環状炭酸エステル合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

【0216】

【化50】



catalyst

1a: M = Zn, A =  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$

1b: M = Mg, A =  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$

1c: M = Zn, A =  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{n-Bu}_3\text{Br}^-$

1d: M = Mg, A =  $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{n-Bu}_3\text{Br}^-$

1e: M = Mg, A =  $\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{N}^+\text{n-Bu}_3\text{Br}^-$

【0217】

(式中、Rはn-ブチル基である。)

【0218】

30 mLのオートクレーブにエポキシド 2 a (10.0 mmol) と触媒の亜鉛ポルフィリン錯体 1 a [0.001mmol (2 a に対して 0.01 mol %)] を入れ、二酸化炭素を圧力が 1 MPa になるまで充填した。混合物を 120 °C で 3 時間攪拌した。オートクレーブを氷浴で 30 分間冷却し、そして余分な二酸化炭素を除いた。粗生成物に内部標準として 2-メトキシナフタレンを加え NMR 収率を求めた。環状炭酸エステル 3 a の収率は、80% であった。このときの反応条件及び収率を表 1 に示す。

【0219】

実施例 2 ~ 15

使用した触媒の種類及び使用量、二酸化炭素充填後の圧力、反応時間を表 1 に示すとおりにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして環状炭酸エステル 3 a の合成及び NMR 収率の測定を行った。それぞれの NMR 収率を表 1 に示す。

【0220】

10

20

30

40



【表 1】

entry	catalyst <sup>a</sup>	Loading <sup>b</sup> (mol %)	CO <sub>2</sub> (MPa)	time (h)	yield (%)
実施例 1	1a	0.01	1.0	3	80
実施例 2	1b	0.01	1.0	3	68
実施例 3	1c	0.01	1.0	3	82
実施例 4	1d	0.01	1.0	3	97
実施例 5	1a	0.005	1.0	3	24
実施例 6	1b	0.005	1.0	3	16
実施例 7	1c	0.005	1.0	3	80
実施例 8	1d	0.005	1.0	3	88
実施例 9	1d	0.005	1.3	3	94
実施例 10	1d	0.005	1.5	3	95
実施例 11	1d	0.005	1.7	3	99
実施例 12	1d	0.001	1.7	24	91
実施例 13	1d	0.0008	1.7	24	83
実施例 14	1d	0.003	1.5	9	98
実施例 15	1e	0.002	1.0	21	82

a 使用した触媒の構造を実施例 1 に記載した化学反応式中に記載する。

b 触媒添加量。

10

20

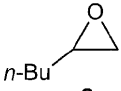
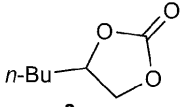
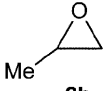
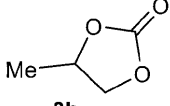
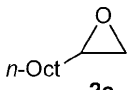
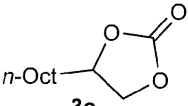
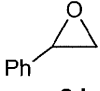
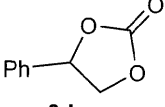
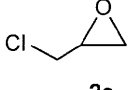
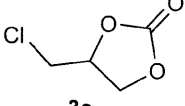
30

## 【 0 2 2 1 】

## 実施例 16 ~ 20

触媒としてマグネシウムポルフィリン錯体 1 d (エポキシドに対して 0.005 mol %) を使用し、二酸化炭素充填後の圧力を 1.5 MPa とし、エポキシドの種類及び反応時間が表 2 に示すとおりにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして環状炭酸エステル (3 a、3 b、3 c、3 d、3 e) の合成を行った。得られた各化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し単離収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

【表 2】

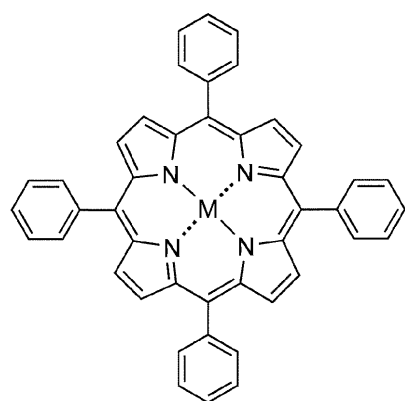
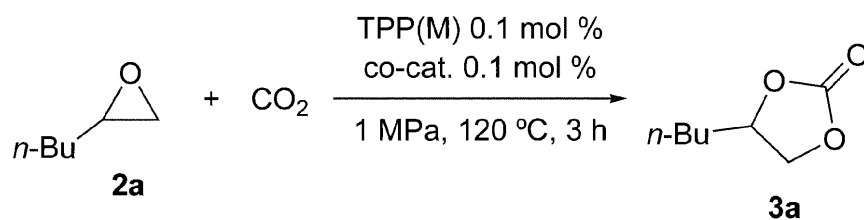
	substrate	product	time (h)	yield (%)
実施例 16	 2a	 3a	3	99
実施例 17	 2b	 3b	6	99
実施例 18	 2c	 3c	6	93
実施例 19	 2d	 3d	6	75
実施例 20	 2e	 3e	6	95

## 【0222】

## 実施例 2 1

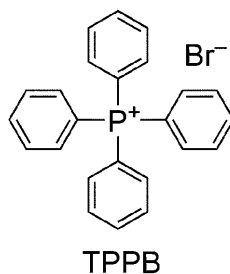
触媒としてマグネシウムポルフィリン錯体 TPP (Mg)、共触媒としてテトラフェニルホスホニウムブロマイド (TPPB) を用いた環状炭酸エステルの合成を行った。このときの化学反応式を以下に示す。

## 【化 5 1】

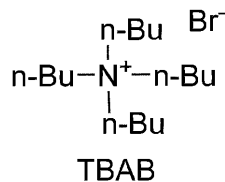


M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn

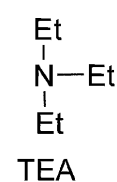
TPP(M)



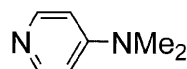
TPPB



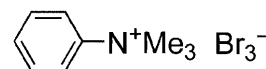
TBAB



TEA



DMAP



PTAT

co-cat.

30 mLのオートクレーブにエポキシド 2 a (10.0 mmol)、触媒のマグネシウムポルフィリン

錯体 TPP (Mg) [0.01mmol (2 a に対して0.1mol%)]、及び共触媒の TPPB ([0.01mmol (2 a に対して0.1mol%)] を入れ、二酸化炭素を圧力が 1 MPa になるまで充填した。混合物を 120 で 3 時間攪拌した。オートクレーブを氷浴で 30 分間冷却し、そして余分な二酸化炭素を除いた。粗生成物に内部標準として 2-メトキシナフタレンを加え NMR 収率を求めた。環状炭酸エステル 3 a の収率は 94% であった。このときの収率を表 3 及び図 1 にも示す。

【0223】

実施例 22 ~ 26、比較例 1 ~ 24

実施例 21 において、触媒及び共触媒の種類を表 3 に示すとおりにしたこと以外は、実施例 21 と同様にして環状炭酸エステル 3 a の合成及び NMR 収率の測定を行った。それぞれの NMR 収率を表 2 及び図 1 に示す。

10

【表 3】

entry	TPP(M) <sup>a</sup>	co-cat. <sup>b</sup>	yield (%)
実施例 21	Mg	TPPB	94
実施例 22	Mg	TBAB	93
実施例 23	Mg	DMAP	85
実施例 24	Zn	TPPB	93
実施例 25	Zn	TBAB	93
実施例 26	Zn	DMAP	54
比較例 1	Mg	PTAT	6
比較例 2	Mg	TEA	4.5
比較例 3	Co	TPPB	7
比較例 4	Co	TBAB	20
比較例 5	Co	DMAP	5
比較例 6	Co	PTAT	1
比較例 7	Ni	TPPB	33
比較例 8	Ni	TBAB	13
比較例 9	Ni	DMAP	6
比較例 10	Ni	PTAT	0.4
比較例 11	Cu	TPPB	34
比較例 12	Cu	TBAB	14
比較例 13	Cu	DMAP	5
比較例 14	Cu	PTAT	0.1
比較例 15	Zn	PTAT	1
比較例 16	—	TPPB	6
比較例 17	—	TBAB	13
比較例 18	—	DMAP	5
比較例 19	—	PTAT	0.3
比較例 20	Mg	—	0.4
比較例 21	Co	—	5
比較例 22	Ni	—	0
比較例 23	Cu	—	0.1
比較例 24	Zn	—	0.5

20

30

40

a 各触媒の構造を実施例 21 に記載した化学反応式中に記載する。

b 各共触媒の構造を実施例 21 に記載した化学反応式中に記載する。

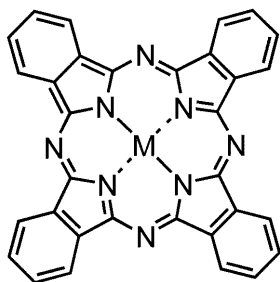
【0224】

実施例 27 ~ 29

50

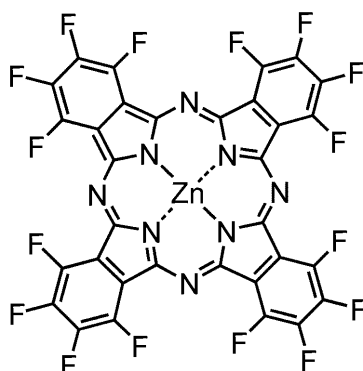
触媒として以下に示すものを用い、その添加量を表 4 に示すとおりにし、共触媒として TBAB を用い、その添加量を表 4 に示すとおりにしたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして環状炭酸エステル 3 a の合成及び NMR 収率の測定を行った。下記の錯体は、市販品を用いた。それぞれの反応条件及び NMR 収率を表 4 に示す。

## 【化 5 2】



phthalocyanine(M)

M = Zn, Mg

F<sub>16</sub>-phthalocyanine(Zn)

10

## 【 0 2 2 5 】

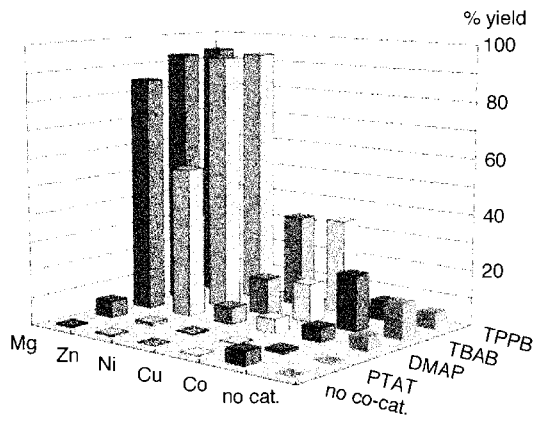
20

## 【表 4】

エントリー	触媒	添加量 (mol%)	共触媒	添加量 (mol%)	二酸化 炭素 (MPa)	時間 (h)	NMR 収率 (%)
実施例 27	phthalocyanine(Zn)	0.03	TBAB	0.03	1.0	3	19
実施例 28	phthalocyanine(Mg)	0.01	TBAB	0.01	1.0	3	35
実施例 29	F <sub>16</sub> -phthalocyanine(Zn)	0.03	TBAB	0.03	1.0	3	17

30

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073957

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07D487/22(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C07D317/36(2006.01)i, C07F3/02(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i, C07F9/54 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D487/22, B01J31/22, B01J31/24, C07D317/36, C07F3/02, C07F3/06, C07F9/54		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 59-101488 A (TSUCHIDA H), 12 June 1984 (12.06.1984), pages 7 to 8, referential examples 2, 3 & JP 91054670 B	1-3,5 4,6-7
X A	LIU, Y., Functional multiwalled carbon nanotube nanocomposite with iron picket-fence porphyrin and its electrocatalytic behavior, Electrochemistry Communications, 2007, Vol.9, No.10, p.2564-2570	1-3,5 4,6-7
X A	ROBIC, N., Synthesis and preliminary DNA- interaction studies of a new cationic porphyrin, Tetrahedron Letters, 1990, Vol.31, No.33, p.4739-42	1-3 4-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
Date of the actual completion of the international search 26 November, 2012 (26.11.12)		Date of mailing of the international search report 11 December, 2012 (11.12.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 56-127384 A (TSUCHIDA H), 06 October 1981 (06.10.1981), pages 3 to 5, examples 1, 2 & JP 83034478 B	1-3 4-7
X A	JP 11-509180 A (UNIV DUKE), 17 August 1999 (17.08.1999), pages 115 to 116, table IX & WO 96/40223 A1 & AU 9663870 A & EP 831891 A1 & US 5994339 A & AU 725602 B & AU 2004201624 A1 & EP 831891 B1 & DE 69635304 E & ES 2249784 T3 & DE 69635304 T2 & CA 2223407 C & AU 200053511 A & AU 769217 B	1-3 4-7
A	YAMASHITA, T., Stabilization of guanine quadruplex DNA by the binding of porphyrins with cationic side arms, <i>Bioorganic &amp; Medicinal Chemistry</i> , 2005, Vol.13, No.7, p.2423-2430	4
A	JP 2006-512301 A (MOLTENI & C FRAT ALITTI SPA L), 13 April 2006 (13.04.2006), & WO 2004/035590 A2 & AU 2003278118 A1 & EP 1558616 A2 & US 2006/040914 A1 & CN 1714091 A & IT 1333697 B & ZA 200504102 A & EP 1558616 B1 & DE 60319406 E & ES 2301840 T3 & DE 60319406 T2 & AU 2003278118 B2 & AU 2003278118 B8 & IL 168104 A & CA 2503223 C & US 2011/112464 A1 & US 7947674 B2 & EP 1558616 B2 & JP 4751068 B2 & WO 2004/035590 A3	4
A	AHMADI, F., Electron-deficient tin(IV) tetraphenylporphyrin perchlorate: A highly efficient catalyst for chemical fixation of carbon dioxide, <i>Polyhedron</i> , 2012, Vol.32, No.1, p.68-72	6-10
A	AHMADI, F., Highly efficient chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by high-valent tetraphenylporphyrinatotin(IV) triflate, <i>Inorganic Chemistry Communications</i> , 2011, Vol.14, No.9, p.1489-1493	6-10
P,X	EMA, T., A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates, <i>Chemical Communications</i> , 2012.05.11, Vol.48, No.37, p.4489-4491	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WANG, M., Efficient Solvent-free Synthesis of Chloropropene Carbonate from the Coupling Reaction of CO <sub>2</sub> and Epichlorohydrin Catalyzed by Magnesium Porphyrins as Chlorophyll-like Catalysts, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol.19, No.3, June 2011, p.446-451	8-10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073957

<b>Box No. II</b>	<b>Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p> <p>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>	
<b>Box No. III</b>	<b>Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See extra sheet.</p> <p>1. <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p> <p><b>Remark on Protest</b></p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073957

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions of claims 1-7 relate to: a metal porphyrin complex that is represented by general formula (1) and has a quaternary ammonium group or a quaternary phosphonium group; and a method for producing a cyclic carbonic acid ester, wherein the metal porphyrin complex is used as a catalyst.

The inventions of claims 8-10 relate to a method for producing cyclic carbonic acid ester, wherein a porphyrin complex of magnesium or zinc represented by general formula (10) or a phthalocyanine complex represented by general formula (12) is used as a catalyst, while using a predetermined co-catalyst.

The partial structure common to general formula (1) and general formula (10) is the basic skeleton of metal porphyrin complexes. The common partial structure, however, is publicly known by documents (JP 59-101488 A (TSUCHIDA H), 12 June 1984 (12.06.1984), JP 56-127384 A (TSUCHIDA H), 06 October 1981 (06.10.1981)), and it cannot be considered that a novel basic structure is common to those chemical structures.

Meanwhile, although the technical feature common to general formula (1) and general formula (12) is being a metal complex, a metal complex is so publicly known that it is needless to mention a document.

Since there is no other common matter which is common to all claims and is considered to be a special technical feature, the number of inventions involved in the present application is two.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 7 3 9 5 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/22(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C07D317/36(2006.01)i, C07F3/02(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/22, B01J31/22, B01J31/24, C07D317/36, C07F3/02, C07F3/06, C07F9/54			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 59-101488 A (TSUCHIDA H) 1984.06.12 第7-8頁参考例2, 3参照。 & JP 91054670 B	1-3, 5 4, 6-7	
X A	LIU, Y., Functional multiwalled carbon nanotube nanocomposite with iron picket-fence porphyrin and its electrocatalytic behavior, Electrochemistry Communications, 2007, Vol.9, No.10, p.2564-2570	1-3, 5 4, 6-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26.11.2012		国際調査報告の発送日 11.12.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安藤 倫世	4 P 9837
		電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/073957
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	ROBIC, N. , Synthesis and preliminary DNA-interaction studies of a new cationic porphyrin, Tetrahedron Letters, 1990, Vol. 31, No. 33, p. 4739-42	1-3 4-7
X A	JP 56-127384 A (TSUCHIDA H) 1981.10.06 第3-5頁実施例1, 2参照。 & JP 83034478 B	1-3 4-7
X A	JP 11-509180 A (UNIV DUKE) 1999.08.17 第115-116頁表IX参照。 & WO 96/40223 A1 & AU 9663870 A & EP 831891 A1 & US 5994339 A & AU 725602 B & AU 2004201624 A1 & EP 831891 B1 & DE 69635304 E & ES 2249784 T3 & DE 69635304 T2 & CA 2223407 C & AU 200053511 A & AU 769217 B	1-3 4-7
A	YAMASHITA, T., Stabilization of guanine quadruplex DNA by the binding of porphyrins with cationic side arms, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, Vol. 13, No. 7, p. 2423-2430	4
A	JP 2006-512301 A (MOLTENI & C FRAT ALITTI SPA L) 2006.04.13 & WO 2004/035590 A2 & AU 2003278118 A1 & EP 1558616 A2 & US 2006/040914 A1 & CN 1714091 A & IT 1333697 B & ZA 200504102 A & EP 1558616 B1 & DE 60319406 E & ES 2301840 T3 & DE 60319406 T2 & AU 2003278118 B2 & AU 2003278118 B8 & IL 168104 A & CA 2503223 C & US 2011/112464 A1 & US 7947674 B2 & EP 1558616 B2 & JP 4751068 B2 & WO 2004/035590 A3	4
A	AHMADI, F., Electron-deficient tin(IV)tetraphenylporphyrin perchlorate: A highly efficient catalyst for chemical fixation of carbon dioxide, Polyhedron, 2012, Vol. 32, No. 1, p. 68-72	6-10
A	AHMADI, F., Highly efficient chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by high-valent tetraphenylporphyrinatotin(IV) triflate, Inorganic Chemistry Communications, 2011, Vol. 14, No. 9, p. 1489-1493	6-10
PX	EMA, T., A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates, Chemical Communications, 2012.05.11, Vol. 48, No. 37, p. 4489-4491	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/073957
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WANG, M., Efficient Solvent-free Synthesis of Chloropropene Carbonate from the Coupling Reaction of CO <sub>2</sub> and Epichlorohydrin Catalyzed by Magnesium Porphyrins as Chlorophyll-like Catalysts, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol.19, No.3, June 2011, p.446-451	8-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 7 3 9 5 7

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2009年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 7 3 9 5 7

請求項1-7は、一般式(1)で表される、4級アンモニウム基または4級ホスホニウム基を有する、金属ポルフィリン錯体と、それを触媒として用いる環状炭酸エステルの製造方法に関する発明である。

請求項8-10は、マグネシウムまたは亜鉛の、一般式(10)で表されるポルフィリン錯体、または、一般式(12)で表されるフタロシアニン錯体を触媒とし、所定の共触媒を用いる、環状炭酸エステルの製造方法に関する発明である。

一般式(1)と一般式(10)に共通する部分構造は、金属ポルフィリン錯体の基本骨格であるが、文献(JP 59-101488 A (TSUCHIDA H) 1984.06.12、JP 56-127384 A (TSUCHIDA H) 1981.10.06等)により公知であるから、その化学構造において、新規な基本骨格が共通しているものとはいえない。

また、一般式(1)と一般式(12)に共通する事項は、金属錯体であるという点であるが、これは文献を示すまでもなく公知である。

そして、請求の範囲全てに共通の事項であって、特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、本出願に含まれる発明の数は2である。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 F 19/00 (2006.01)</b>	C 0 7 F	19/00	
<b>B 0 1 J 31/22 (2006.01)</b>	B 0 1 J	31/22	Z
<b>B 0 1 J 31/24 (2006.01)</b>	B 0 1 J	31/24	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(出願人による申告) 平成 23 年度独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム 産業技術力強化法第 19 条の適用を受ける特許出願

(72) 発明者 宮崎 祐樹

岡山県岡山市北区津島中三丁目 1 番 1 号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内

F ターム(参考) 4C050 PA01 PA07

4G169 AA02 AA08 BA27A BA27B BC10A BC10B BC35A BC35B BD06A BD06B

BD07A BD07B BD13A BD13B BE13A BE13B BE27A BE27B BE38A BE38B

CB75

4H048 AA01 AA02 AA03 AB40 AC59 VA45 VA60 VA65 VB10

4H050 AA01 AA02 AA03 AB40 AC50 WA11 WA26

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項(実用新案法第 48 条の 13 第 2 項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。