

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253033 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 5/02 (2006.01) C07B 37/12 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07B 31/00 (2006.01) C07D 215/06 (2006.01)
C07B 37/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019998

(22) 国際出願日: 2024年5月31日(31.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-095773 2023年6月9日(09.06.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 星本 陽一 (HOSHIMOTO, Yoichi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAHO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

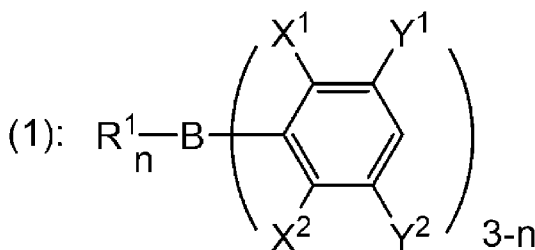
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BORON COMPOUND, LEWIS BASE COMPLEX THEREOF, AND METHODS FOR PRODUCING HYDRIDE, POLYMER, AND ADDUCT USING THESE

(54) 発明の名称: ホウ素化合物、そのルイス塩基錯体、並びにそれらを用いる、水素化物、重合体及び付加体の製造方法



(57) Abstract: This boron compound is represented by formula (1). In formula (1), X^1 and X^2 are each independently selected from among electron-withdrawing groups, Y^1 and Y^2 are each independently selected from among hydrogen and electron-donating groups, with hydrogen not being selected for both simultaneously, R^1 is selected from among C1-24 organic groups, the C1-24 organic group may have a substituent, and n is selected from among the integers from 0 to 2.

(57) 要約: 式(1)で表されるホウ素化合物である。式(1)中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して、電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数1~24の有機基から選択され、該炭素数1~24の有機基は置換基を有していても良く、nは、0~2の整数から選択される。



WO 2024/253033 A1

明 細 書

発明の名称：

ホウ素化合物、そのルイス塩基錯体、並びにそれらを用いる、水素化物、
重合体及び付加体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なホウ素化合物、そのルイス塩基錯体、並びにそれらを用いる、水素化物、重合体及び付加体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、水素化反応に使用されてきた遷移金属触媒は、一酸化炭素により被毒されるので、粗水素ガスを水素源として水素化反応に用いることは困難であった。近年、金属を用いずに有機物のみを用いて分子状水素をヘテロリティックに開裂させることが可能なFLP（フラストレイテッドルイスペア）と呼ばれる状態を生み出す触媒により、遷移金属触媒を用いることなく水素化反応を進行させることが可能になった。非特許文献1、2は、イミン及び2位及び／又は8位に置換基を導入したキノリン誘導体の水素化反応の触媒として、フッ素で一部置換されたフェニル基を有するホウ素化合物を記載する。一方、非特許文献2は置換基を含まないキノリンそのものは、FLPが発生しにくいため、FLP触媒を用いて水素化することが難しいことも記載する。さらに、高濃度の一酸化炭素及び／又は二酸化炭素が共存する条件下においては無置換キノリンの触媒的水素化反応は、遷移金属触媒又はFLP触媒を問わず検討されていない。

[0003] 特許文献1は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを触媒として用いる、不飽和化合物の水素化方法を開示する。しかし、一酸化炭素や二酸化炭素が高濃度で共存する条件下では、既存のFLP型触媒も活性が著しく低下し、反応を完結することはできなかった。このため、高濃度の二酸化炭素の共存する条件下においても、水素化反応における触媒被毒が抑制され、反応を完結できる触媒が求められている。

[0004] 特許文献2は、(2, 6-ジクロロフェニル)ビス(3, 5-ジクロロ-2, 6-ジフルオロフェニル)ボラン(ASB)又はトリス(3, 5-ジクロロ-2, 6-ジフルオロフェニル)ボラン(MHB)を触媒として用いる、水素化反応を開示する。特許文献2のホウ素化合物を用いると、高濃度の一酸化炭素及び／又は二酸化炭素が共存する条件下でも、水素化反応における触媒被毒が抑制され、2-メチルキノリンの水素化反応を円滑に進行させる触媒等として使用できることが報告されている。しかし、無置換キノリンに対する触媒活性は検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-206474号公報
特許文献2：特許第7079696号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of Organometallic Chemistry, vol. 847, 2017, pp. 258-262
非特許文献2：Chemistry—A European Journal, vol. 18, 2012, pp. 574-585.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 水素化反応における触媒被毒が抑制され、好ましくは、高濃度の一酸化炭素及び／又は二酸化炭素が共存する条件下においても、反応を円滑に進行させる触媒等として使用可能なホウ素化合物は、いまだその種類は不十分である。どのようなホウ素化合物が好ましい性質を有するか、十分に理解されているとはいえない。好ましい性質を有するホウ素化合物は、学術的にも工業的にも興味深い。

[0008] 本発明は、新規なホウ素化合物を提供し、それらを含む新規な触媒などを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

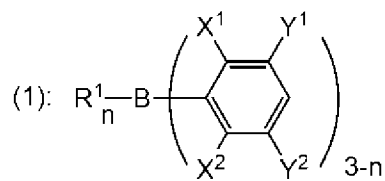
[0009] 本発明者は、鋭意検討したところ、特許文献1及び2の開示するホウ素化合物は、ホウ素に結合したアリール基のメタ位が、電子求引基で置換されているという共通の特徴を有することに、注目した。

そして、本発明者は、ホウ素に結合したアリール基のメタ位が、電子供与基で置換されている、新規なホウ素化合物は、優れた性質を示し得ることを見出して、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本明細書は、下記の実施形態を含む。

1. 下記式(1)で表されるホウ素化合物。

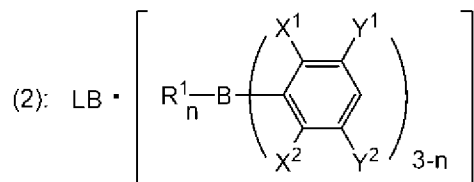
[化1]



[上記式(1)中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して、電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数1~24の有機基から選択され、該炭素数1~24の有機基は置換基を有していても良く、 n は、0~2の整数から選択される。]

2. 下記式(2)で表されるホウ素化合物のルイス塩基錯体。

[化2]



[上記式(2)中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して、電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数1~24の有機基から選択され、該炭素数1~24の有機基は置換基を有していても良く、 n は、0~2の整数

から選択され、LBは、ルイス塩基から選択される。]

3. 上記1に記載のホウ素化合物又は上記2に記載のルイス塩基錯体を含む化学品組成物。

4. 上記1に記載のホウ素化合物又は上記2に記載のルイス塩基錯体を含む水素化触媒。

5. 上記4に記載の水素化触媒を用いる、水素化物の製造方法。

6. 粗水素ガス存在下で、上記4に記載の水素化触媒を用いることを含む、水素化物の製造方法。

7. 上記1に記載のホウ素化合物又は上記2に記載のルイス塩基錯体を含む重合開始剤。

8. 上記7に記載の重合開始剤を用いることを含む、重合体の製造方法。

9. 上記1に記載のホウ素化合物を含むルイス酸触媒。

10. 上記9に記載のルイス酸触媒を用いることを含む、付加体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の実施形態のホウ素化合物は、ホウ素に結合したアリール基のメタ位が、電子供与基で置換されている。本発明の新規なホウ素化合物及びルイス塩基錯体は、水素化物、重合体及び付加体などを製造するために好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、新規なホウ素化合物を示す。

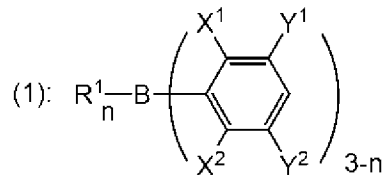
[図2]図2は、新規なホウ素化合物のルイス塩基錯体を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 1. ホウ素化合物

本発明の実施形態のホウ素化合物は、下記式(1)で表される。

[化3]



[上記式(1)中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数1~24の有機基から選択され、該炭素数1~24の有機基は置換基を有していても良く、 n は、0~2の整数から選択される。]

[0014] 本発明の実施形態のホウ素化合物では、ホウ素化合物の(2- X^1 , 3- Y^1 , 5- Y^2 , 6- X^2)フェニル基(以下、「置換フェニル基」ともいう)について、以下の観点が重要である。

(1) ホウ素中心を立体的に保護し、尚且つ置換フェニル基に電子求引性を与えるために、オルト位の置換基(X^1 , X^2)として電子求引基を導入すること。

(2) ホウ素中心の電子親和性とルイス塩基錯体の安定性を適切に制するために、メタ位の置換基(Y^1 , Y^2)の片方又は両方に電子供与基を導入すること。

[0015] 上記式(1)中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して電子求引基から選択される。電子求引基として、例えば、ハロゲノ基、ニトロ基、シアノ基、フルオロアルキル基;トリフルオロメタンスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等の置換スルホニル基等を例示することができ、フルオロアルキル基、トリフルオロメタンスルホニル基、及びハロゲノ基が好ましく、ブロモ基、クロロ基、フルオロ基から選択されるハロゲノ基がより好ましく、クロロ基、フルオロ基が最も好ましい。尚、 X^1 及び X^2 は、同一でも、異なってもよい。例えば、 X^1 はハロゲノ基であり、 X^2 はハロゲノ基以外の基(例えば、置換スルホニル基)であってよい。例えば、 X^1 と X^2 が共にハロゲノ基の場合、 X^1 はフルオロ基であり、 X^2 は、クロロ基であって

よい。

[0016] 上記式(1)中、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない。従って、 X^1 及び X^2 は、両方共電子供与基から選択されてよいし、片方が水素で、片方が、電子供与基から選択されてよいが、両方共水素であることはない。

本明細書において電子供与基とは、フェニル基と結合したときに、フェニル基に電子を供与する性質を有する基をいい、本発明が目的とするホウ素化合物を得られる限り特に制限されることはない。電子供与基として、例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミド、ジアルキルアミノ、シリル、トリアルキルシリル、トリアリールシリル、アルキルアリールシリル等を例示することができる。電子供与基として、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルキルアミド、ジアルキルアミノ、トリアルキルシリル等が好ましく、アルキル、アルケニル、アルコキシ、トリアルキルシリル等が好ましい。

[0017] アルキルの炭素数は、1~24であることが好ましく、1~18であることがより好ましく、1~15であることが更に好ましく、1~12であることが更に好ましい。

アルケニルの炭素数は、2~24であることが好ましく、2~18であることがより好ましく、2~15であることが更に好ましく、2~12であることが更に好ましい。

アルキニルの炭素数は、2~24であることが好ましく、2~18であることがより好ましく、2~15であることが更に好ましく、2~12であることが更に好ましい。

シクロアルキルの炭素数は、3~24であることが好ましく、3~18であることがより好ましく、3~15であることが更に好ましく、3~12であることが更に好ましい。

アルコキシの炭素数は、1~24であることが好ましく、1~18であることがより好ましく、1~15であることが更に好ましく、1~12である

ことが更により好ましい。

アルキルアミドの炭素数は、3～27であることが好ましく、3～21であることがより好ましく、3～18であることが更により好ましく、3～12であることが更により好ましい。

ジアルキルアミノの炭素数は、2～48であることが好ましく、2～36であることがより好ましく、2～30であることが更により好ましく、2～24であることが更により好ましい。

トリアルキルシリルの炭素数は、3～72であることが好ましく、3～54であることがより好ましく、3～45であることが更により好ましく、3～36であることが更により好ましい。

[0018] 上記アルキルとして、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-エイコシル基等を例示することができる。

上記アルケニルとして、例えば、エテニル基、*n*-プロペニル基、イソプロペニル基、*n*-ブテニル基、イソブテニル基、*n*-ペンテニル基、*n*-ヘキセニル基、*n*-ドデセニル基、*n*-トリデセニル基、*n*-テトラデセニル基、*n*-ヘキサデセニル基、*n*-オクタデセニル基、*n*-エイコセニル基等を例示することができる。

上記アルキニルとして、例えば、エチニル基、*n*-プロピニル基、*n*-ブチニル基、イソブチニル基、*n*-ペンチニル基、*n*-ヘキシニル基、*n*-ドデシニル基、*n*-トリデシニル基、*n*-テトラデシニル基、*n*-ヘキサデシニル基、*n*-オクタデシニル基、*n*-エイコシニル基等を例示することができる。

上記シクロアルキルとして、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を例示することができる。

上記アルコキシとして、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等を例示できる。

上記アルキルアミドとして、例えば、メチルアミド基、エチルアミド基、*n*-プロピルアミド基、イソプロピルアミド基、*n*-ブチルアミド基、イソブチルアミド基、*t*-ブチルアミド基、*n*-ペンチルアミド基、*n*-ヘキシルアミド基、*n*-ドデシルアミド基、*n*-トリデシルアミド基、*n*-テトラデシルアミド基、*n*-ヘキサデシルアミド基、*n*-オクタデシルアミド基、*n*-エイコシルアミド基等を例示することができる。

上記ジアルキルアミノとして、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ*n*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ*t*-ブチルアミノ基、ジ*n*-ペンチルアミノ基、ジ*n*-ヘキシルアミノ基、ジ*n*-ドデシルアミノ基、ジ*n*-トリデシルアミノ基、ジ*n*-テトラデシルアミノ基、ジ*n*-ヘキサデシルアミノ基、ジ*n*-オクタデシルアミノ基、ジ*n*-エイコシルアミノ基等を例示することができる。

上記トリアルキルシリルとして、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ*n*-プロピルシリル基、トリエイソプロピルシリル基、トリ*n*-ブチルシリル基、トリエイソブチルシリル基、トリ*t*-ブチルシリル基、トリ*n*-ペンチルシリル基、トリ*n*-ヘキシルシリル基、トリ*n*-ドデシルシリル基、トリ*n*-トリデシルシリル基、トリ*n*-テトラデシルシリル基、トリ*n*-ヘキサデシルシリル基、トリ*n*-オクタデシルシリル基、トリ*n*-エイコシルシリル基等を例示することができる。

[0019] 上記式(1)中、*n*は、0~2の整数である。*n*は、0~1であることが好ましい。*n*が0の場合、ホウ素に3つの(2-X¹, 3-Y¹, 5-Y², 6-X²)フェニル基(置換フェニル基)が結合し、*n*が1の場合、ホウ素に2つの置換フェニル基が結合する。ホウ素に結合する置換フェニル基の数が、2又は3場合、触媒等としての性質が向上するので、好ましい。

ホウ素化合物は、1つの置換フェニル基を有する場合、2つの置換フェニル基を有する場合、3つの置換フェニル基を有する場合がある。2つ以上の置換フェニル基を有する場合、それらの置換フェニル基は、相互に同一でも異なってもよい。

[0020] 上記式(1)中、 R^1 で表される炭素数1~24の有機基は、本発明が目的とするホウ素化合物を得られる限り、特に制限されることはないが、例えば、炭素数1~24のアルキル基、炭素数3~24のシクロアルキル基、炭素数3~24のアリール基、炭素数1~24のアルコキシ基、炭素数6~24のアリールオキシ基、炭素数2~24の鎖状もしくは環状アルコキシアルキル基、炭素数7~24のアリールアルキル基、炭素数7~24のアリールアルコキシ基、炭素数1~24のアルキルチオ基、炭素数6~24のアリールチオ基、炭素数7~24のアリールアルキルチオ基等を例示することができる。

[0021] n が0の場合、ホウ素化合物は、 R^1 を有さず、 n が1の場合、ホウ素化合物は、1つの R^1 を有し、 n が2の場合、ホウ素化合物は、2つの R^1 を有する。 n が2の場合、ホウ素化合物が有する2つの R^1 は、各々、同じでも、異なってもよい。

[0022] 上記式(1)中の R^1 について、炭素数1~24のアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基、 n -エイコシル基等を挙げることができる。炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。

[0023] 炭素数3~24のシクロアルキル基として、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。これらのうち、炭素数3~18のシクロアルキル基が好ましく、炭素

数3～12のシクロアルキル基がより好ましい。

[0024] 炭素数3～24のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、フェナンスレニル基、アントラセニル基、4-ピリジル基、トリル基等を例示できる。炭素数3～18のアリール基が好ましく、炭素数3～15のアリール基がより好ましい。

ところで、R¹は、上記式(1)中の(2-X¹, 3-Y¹, 5-Y², 6-X²)フェニル基(「置換フェニル基」ともいう)を含まず、R¹から、上記式(1)中の置換フェニル基は除かれる。

[0025] 炭素数1～24のアルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等を例示できる。炭素数1～18のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～15のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～10のアルコキシ基がさらに好ましい。

[0026] 炭素数6～24のアリールオキシ基として、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、p-エチルフェノキシ基、3,5-ジフェニルフェノキシ基、3,5-ビス(3',4'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)フェノキシ基、4-n-オクチルフェノキシ基等を例示できる。炭素数6～18のアリールオキシ基が好ましく、炭素数6～15のアリールオキシ基がより好ましい。

[0027] 炭素数2～24の鎖状もしくは環状アルコシアルキル基として、例えば、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエトキシエチル基等を挙げることができる。これらのうち、炭素数2～18のアルコシアルキル基が好ましく、炭素数2～15のアルコシアルキル基がより好ましい。

[0028] 炭素数7～24のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基等を例示できる。炭素数7～18のアリールアルキル基が好ましく、炭素数7～15のアリールアルキル基がより好ましい。

- [0029] 炭素数7～24のアリーラルコキシ基として、ベンジルオキシ基、クロロベンジルオキシ基、 α -メチルベンジルオキシ基、 α , α -ジメチルベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基等を例示できる。炭素数7～18のアリーラルコキシ基が好ましく、炭素数7～15のアリーラルコキシ基がより好ましい。
- [0030] 炭素数1～24のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*i*-プロピルチオ基等を例示することができる。炭素数1～18のアルキルチオ基が好ましく、炭素数1～15のアルキルチオ基がより好ましい。
- [0031] 炭素数6～24のアリールチオ基として、フェニルチオ基、フェニルメタンチオ基、*o*-、*m*-又は*p*-トリルチオ基、チオサリチル酸及びそのエステル類由来の基等を例示することができる。炭素数6～18のアリールチオ基が好ましく、炭素数6～15のアリールチオ基がより好ましい。
- [0032] 炭素数7～24のアリーラルキルチオ基としては、メチルチオフェニル基、エチルチオフェニル基、プロピルチオフェニル基、*n*-ブチルチオフェニル基、*s*-ブチルチオフェニル基、*t*-ブチルチオフェニル基、*i*-プロピルチオフェニル基等を挙げることができる。炭素数7～18のアリーラルキルチオ基が好ましく、炭素数7～15のアリーラルキルチオ基がより好ましい。
- [0033] 上記炭素数1～24の有機基が有していても良い置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等の電子求引性基、水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、カルボキシル基およびその塩、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アロイルオキシ基、アミノ基、アミノカルボニル基、シアノ基、スルホン基及びその塩、アルキルスルホニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルフェニル基、アリールスルホニル基、アリールスルファニル基、アリールスルフィニル基、アリールスルフェニル基、鎖状もしくは環状アルキル基、鎖状もしくは環状アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、鎖状もしくは環状ジアルキルアミノ基、

鎖状もしくは環状ジアルキルアミノカルボニル基、鎖状もしくは環状アルコキシアルキル基等が挙げられる。これらの置換基は、さらに置換基を有していても良い。なお、「置換基を有していても良い」とは、有機基の水素原子の1または2以上が置換基で置換されていることを意味し、例えば置換基を有するアルキル基とは、アルキル基の水素原子の1または2以上が置換基で置換されている構造のアルキル基を表す。

上記R¹で表される置換基を有していてもよい炭素数1～24の有機基は、全体として、炭素数は2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、6以上であることがさらに好ましく、22以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

[0034] 上記R¹で表される炭素数1～24の有機基は、電子求引性置換基を有していることが好ましい。これにより、本発明の実施形態のホウ素化合物におけるルイス酸性化合物部分のルイス酸性をより向上させることができ、触媒としての性能をより高めることができると考えられるからである。電子求引性基としては、上記ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子の中でもハロゲン原子からなる基が好ましい。上記ハロゲン原子からなる基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられ、中でもフルオロ基及び／又はクロロ基が特に好ましい。

上記R¹で表される炭素数1～24の有機基は、アルキル基又はアリアル基であることが好ましく、置換基を有していても良いアリアル基であることがより好ましい。

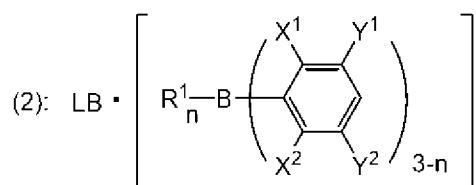
[0035] 上記R¹で表される炭素数1～24の有機基としては、具体的には、アリアル基、ヘテロアリアル基であることが好ましく、4-ピリジル基、2,5-ジフルオロ-4-ピリジル基、2,6-ジフルオロ-4-ピリジル基、2,3,6-トリフルオロ-4-ピリジル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ピリジル基、2-フルオロフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,3,6-

トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 3, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 6-ジフルオロ-4-クロロフェニル基、2, 6-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 6-ジフルオロ-3-クロロフェニル基、2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジクロロフェニル基であることがより好ましく、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 6-ジフルオロ-3-クロロフェニル基、2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジクロロフェニル基であることが更に好ましく、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジクロロフェニル基であることが特に好ましい。

[0036] 2. ホウ素化合物のルイス塩基錯体

本発明の実施形態のホウ素化合物のルイス塩基錯体は、下記式(2)で表される。

[化4]



[上記式(2)中、X¹及びX²は、各々独立して、ハロゲン基から選択され、Y¹及びY²は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、R¹は、炭素数1~24の有機基から選択され、該炭素数1~24の有機基は置換基を有していても良く、nは、0~2の整数から選択され、LBは、ルイス塩基から選択される。]

[0037] 本明細書において、ルイス塩基とは、通常ルイス塩基と呼ばれており、共有結合に使われていない電子対(孤立電子対)を少なくとも1つ有する14

族、15族及び16族原子から選択される少なくとも1種を含み、ホウ素にその電子対を与えて配位結合を形成することができ、本発明が目的とする、ホウ素化合物ルイス塩基錯体を形成することができる限り、特に制限されることはない。

ルイス塩基として、例えば、 H_2O 、 CO 、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン（THF）などの環状エーテル類、トリフェニルホスフィン（ PPh_3 ）などのホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド（ $Et_3P=O$ ）などのホスフィンオキシド類、アセトニトリルなどのニトリル類、トリエチルアミン等のアミン類、窒素や酸素を含む複素環化合物を例示することができる。ルイス塩基として、アセトニトリルなどのニトリル類、鎖状及び環状エーテル類、ホスフィン類、アミン類、複素環化合物が、好ましい。

[0038] 上記式（2）は、上記式（1）のホウ素化合物とルイス塩基とが錯体を形成している構造を示す。

上記式（2）中の、 X^1 及び X^2 、 Y^1 及び Y^2 、並びに n は、上記式（1）中の、 X^1 及び X^2 、 Y^1 及び Y^2 、並びに n と、各々対応する。

上記式（2）中の、 X^1 及び X^2 、 Y^1 及び Y^2 、並びに n の記載（説明）は、上記式（1）中の、 X^1 及び X^2 、 Y^1 及び Y^2 、並びに n の記載（説明）と同じであり、上記式（1）中の、 X^1 及び X^2 、 Y^1 及び Y^2 、並びに n の記載（説明）を参照することができる。

[0039] 3. 化学品組成物

本発明の実施形態の化学品組成物は、上記本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体を含む。

本発明の実施形態の化学品組成物として、後述する水素化物の製造における反応前の化学品組成物、反応後の水素化物を含む組成物、重合体の製造における反応前のモノマー組成物、反応後の重合体（樹脂）を含む組成物、付加体の製造における反応前の化学品組成物、反応後の付加体を含む組成物等を例示できる。

[0040] 4. 水素化物の製造方法

本発明の実施形態の水素化物の製造方法では、上記本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体を水素化触媒として用いる。本発明の実施形態の水素化物の製造方法は、好ましくは、水素ガスまたは粗水素ガスを水素源とし、上述の水素化触媒の存在下で、不飽和化合物の少なくとも1つの不飽和結合に水素原子を添加する工程（「水素化工程」ともいう）を含む。なお、上記「水素化物」とは、不飽和化合物の少なくとも1つの不飽和結合に水素原子が付加された化合物を意味し、「水素化された化合物」ということもある。

上記不飽和化合物が2つ以上の不飽和結合を含む場合、1つのみの不飽和結合に水素原子を添加しても良いが、2つ以上の不飽和結合に水素原子を添加しても良い。よって、本発明の実施形態の水素化物の製造方法における水素化物は、不飽和化合物であっても、飽和化合物であってもよい。

[0041] 上記「粗水素ガス」とは、天然ガス、ナフサ、重質油、石炭、石油排ガス、シェールオイルなどの炭化水素や、メタノール、エタノールなどのアルコール類、バイオマス、産業廃棄物プラスチックなどの有機性廃棄物から製造される水素を含む混合ガスであり、一酸化炭素及び／又は二酸化炭素を含む。大型の化学プラントで生産した粗水素ガスを用いてもよいし、小型の家庭用改質装置から供給されるものでもよい。粗水素ガスの水素含有量は、使用する原料、設備等によって任意に選択可能であるため、特に限定されるものではないが、水素化反応を円滑に進めるという観点で好ましい水素含有量は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素の合計100モル%に対して、20モル%以上、99.9モル%未満であり、より好ましくは50モル%以上、99.9モル%未満であり、さらに好ましくは70モル%以上、99.9モル%未満である。

[0042] 本発明の実施形態の水素化物の製造方法において、水素化反応に用いる不飽和化合物は、イミン、窒素含有複素環化合物、アルデヒド、ケトン、アルケン、アルキン、不飽和結合を有するオリゴマーもしくはポリマー等であり

、一種または二種以上を用いることができる。窒素含有不飽和複素環化合物としては、ピリジン類、ピラジン類、キノリン類、アクリジン類、1,10-フェナントロリン類、インドール類等を挙げることができる。また、不飽和結合を有するオリゴマーやポリマーは同一分子内に1つもしくは2つ以上の不飽和結合を有していてもよい。

[0043] 本発明の実施形態の水素化物の製造方法で得られる水素化された化合物としては、アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、テトラヒドロキノリン類、テトラヒドロフェナントロリン類、インドリン類等の窒素含有複素環化合物；アルコール、アルカン、アルケン等が例示される。

[0044] 本発明の水素化物の製造方法では、溶剤を用いることができる。使用できる溶媒としては、水素化触媒としての本発明のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体と反応せず、もしくは後段の不飽和化合物の水素化反応を阻害せず、本発明のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体と不飽和化合物を適度に溶解できるものであることが好ましい。例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；アセトンなどのケトン系溶媒；メタノールなどのアルコール系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；酢酸エチルなどのエステル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒；ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒；ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒； γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶媒；エチレンカーボネートなどの炭酸エステル系溶媒が上げられ、より好ましくは、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒である。また、上記溶媒2種以上の混合溶媒を使用することができる。なお、事前に本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体、不飽和化合物等を溶媒に溶かしておく場合、これらの溶液の溶媒は、同一としてもよいし、異なるものとしてもよい。また、溶媒を使用せずに実施してもよい。

[0045] 本発明の実施形態の水素化物の製造方法では、本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体、不飽和化合物を溶媒に溶かし、水素ガス、粗水素ガス等の水素源を混合することで水素化を実施することが好ましい。本発明に関わる水素化反応は、水素源を追加しながら反応を実施することもできる。本発明の実施形態では、水素化反応を常圧付近、もしくは微加圧の条件下にて実施できることも特徴である。当該圧力は常圧でもよいが、加圧状態で行うことにより、効率的に水素化反応を実施することができる。加圧で行う場合、圧力が大きすぎると加圧に必要なエネルギーが大きく、非効率となりうるので、500気圧以下が好ましく、100気圧以下がより好ましく、50気圧以下が特に好ましい。

[0046] 本発明の実施形態の水素化物の製造方法では、上記水素化工程を必須の特徴として含むが、その他の工程を含んでも良い。例えば、精製工程、触媒不活性化工程、希釈工程、濃縮工程、抽出工程、未反応原料の回収工程、ろ過工程、触媒回収工程等が例示される。

[0047] 例えば、水素化された化合物が不溶化または結晶化して析出した場合、析出物をろ別する工程を設けても良い。水素化された化合物が固形の場合、*n*-ヘキサンなどの貧溶媒等で洗浄する工程を設けても良い。水素化された化合物が固形の場合、乾燥する工程を設けても良い。上記乾燥する工程は、減圧下で行っても良い。水素化された化合物が液体の場合は、蒸留などして精製する工程を設けてもよい。

[0048] 触媒を再利用する場合は、触媒を不溶化または結晶化して析出させて、ろ過工程により回収し、次の反応に再利用することもできる。

[0049] 5. 重合体の製造方法

本発明の実施形態の重合体の製造方法では、上記本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体を開始剤として用いる。本発明の実施形態の重合体の製造方法では、例えば、オキシラン基（オキシラン環）、オキセタン基（オキセタン環）、エチレンスルフィド基、ジオキサソラン基、トリオキサソラン基、ビニルエーテル基、スチリル基等のカチオン

重合性基を有する化合物を、上記本発明の実施形態のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体を開始剤として用いて重合できる。重合の諸条件としては、公知の条件が適用でき、熱を加えることで反応を促進することもできる。

[0050] 本発明の実施形態の重合体の製造方法では、上記重合工程を必須の特徴として含むが、その他の工程を含んでも良い。例えば、精製工程、触媒不活性化工程、希釈工程、濃縮工程、抽出工程、未反応原料の回収工程、ろ過工程、触媒回収工程等が例示される。

[0051] 例えば、重合した化合物が不溶化または結晶化して析出した場合、析出物をろ別する工程を設けても良い。重合した化合物が固形の場合、*n*-ヘキサンなどの貧溶媒等で洗浄する工程を設けても良い。重合した化合物が固形の場合、乾燥する工程を設けても良い。上記乾燥する工程は、減圧下で行っても良い。重合した化合物が液体の場合は、蒸留などして精製する工程を設けてもよい。重合して3次元架橋構造を形成する化合物の場合、開始剤を取り除かずに重合反応を継続し、そのまま重合生成物としてもよい。

[0052] 開始剤を再利用する場合は、開始剤を不溶化または結晶化して析出させて、ろ過工程により回収し、次の反応に再利用することもできる。

[0053] 6. 付加体の製造方法

本発明の実施形態の付加体の製造方法では、上記本発明の実施形態のホウ素化合物をルイス酸触媒として用いる。本発明の付加体製造方法としては、酸素官能基、窒素官能基をルイス酸的に活性化することによって促進される反応であれば、反応促進効果が期待されるため、特に限定されるものではない。例えば、アルデヒド、ケトン等のカルボニル化合物へのエノール誘導体、アリルケイ素化合物、アリルホウ素化合物に代表される炭素求核剤の付加反応、アルケン、 α , β -不飽和カルボニル化合物へのエノール誘導体、アリルケイ素化合物、アリルホウ素化合物に代表される炭素求核剤、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミド類、アミン類、チオール類、ホスフィン類に代表されるヘテロ原子求核剤の付加反応、D i e l s - A l d

e r 反応等を、本発明の実施形態のホウ素化合物をルイス酸触媒として用いることで収率良く行うことができる。

[0054] 本発明の付加体の製造方法では、上記付加反応工程を必須に含むが、その他の工程を含んでも良い。例えば、精製工程、触媒不活性化工程、希釈工程、濃縮工程、抽出工程、未反応原料の回収工程、ろ過工程、触媒回収工程等が例示される。

[0055] 例えば、付加体が不溶化または結晶化して析出した場合、析出物をろ別する工程を設けても良い。付加体が固形の場合、n-ヘキサンなどの貧溶媒等で洗浄する工程を設けても良い。付加体が固形の場合、乾燥する工程を設けても良い。上記乾燥する工程は、減圧下で行っても良い。付加体が液体の場合は、蒸留などして精製する工程を設けてもよい。

[0056] 触媒を再利用する場合は、触媒を不溶化または結晶化して析出させて、ろ過工程により回収し、次の反応に再利用することもできる。

[0057] 7. 粗水素ガスを水素源とする不飽和化合物の水素化触媒

粗水素ガスを水素源とする不飽和化合物の水素化反応では、上記本発明のホウ素化合物及び／又はホウ素化合物のルイス塩基錯体を水素化触媒として用いる。本発明の実施形態の粗水素ガスを水素源とする不飽和化合物の水素化触媒によれば、高濃度の一酸化炭素および／又は二酸化炭素が共存する条件下においても、水素化反応における触媒被毒が抑制され、水素化反応を円滑に進行させ、高収率で目的物を取得することができる。ここで「粗水素ガス」とは、上記の通りである。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的かつ詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の一態様にすぎず、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

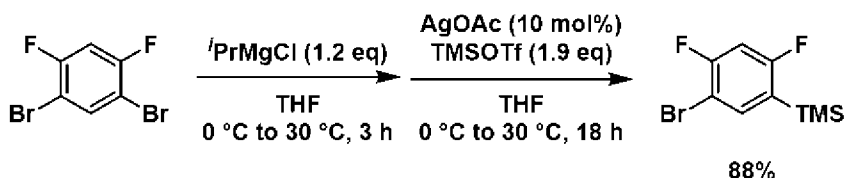
尚、実施例の記載において、特に記載がない限り、溶媒を考慮しない部分を、重量部及び重量%の基準としている。

[0059] 実施例1. トリス(2, 6-ジフルオロ-3, 5-ビス(トリメチルシリル

) フェニル) ボラン (1 a) の合成

(i) (5-ブロモ-2, 4-ジフルオロフェニル) トリメチルシランの合成

[化5]

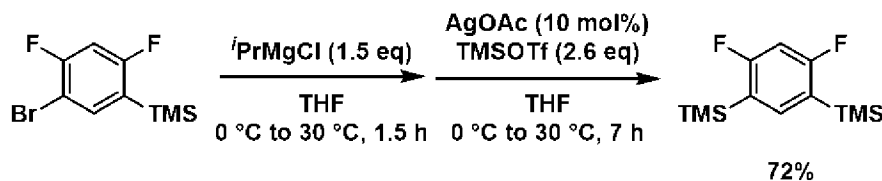


1, 5-ジブロモ-2, 4-ジフルオロベンゼン (21.8 g、80.0 mmol、1.3MのTHF溶液) に、0 °Cにて、*i*PrMgCl (96.0 mL、96.0 mmol、1.0Mのジエチルエーテル溶液) を滴下した後、30 °Cにて3時間攪拌した。反応溶液をトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸 (27.3 mL、151.3 mmol) とAgOAc (1.3 g、8.0 mmol) のTHF (280 mL) 溶液に、0 °Cにて加えた後、30 °Cにて18時間攪拌した。反応溶液にNH₄Cl (20 mL) を加えた後、溶媒を減圧留去した。有機層をヘキサン (100 mL×3) で抽出し、水 (20 mL×3) および飽和食塩水 (20 mL×3) を用いて洗浄した後、Na₂SO₄を用いて乾燥させ、ろ過した。溶媒を減圧留去することで (5-ブロモ-2, 4-ジフルオロフェニル) トリメチルシランを黄濁した液体として得た (18.6 g、70.2 mmol、88%)。得られた液体を4 Åモレキュラーシーブで乾燥させ、さらなる精製をせずに次の実験に用いた。

[0060] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (dd, ⁴J_{H,F} = 8.4 Hz, 5.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.82 (t, ³J_{H,F} = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 0.31 (d, J = 0.8 Hz, 18H, Si(CH₃)₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -101.8 (m, 1F), -105.2 (q, J = 8.8 Hz, 1F).

[0061] (ii) (4, 6-ジフルオロ-1, 3-フェニレン) ビス (トリメチルシラン) の合成

[化6]

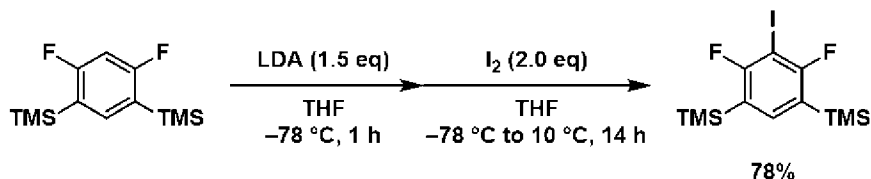


(5-ブロモ-2,4-ジフルオロフェニル)トリメチルシラン (10.6 g、40.0 mmol、1.3 MのTHF溶液) に、0°Cにて、*i*PrMgCl (60.0 mL、60.0 mmol、1.0 Mのジエチルエーテル溶液) を滴下後、30°Cにて、1.5時間攪拌した。反応溶液をトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸 (19.0 mL、105.2 mmol) と AgOAc (0.7 g、4.0 mmol) のTHF (150 mL) 溶液に、0°Cにて加えた後、30°Cにて7時間攪拌した。反応溶液にNH₄Cl (10 mL) を加えた後、溶媒を減圧留去した。有機層をヘキサン (100 mL × 3) で抽出し、水 (20 mL × 3) および飽和食塩水 (20 mL × 3) を用いて洗浄した後、Na₂SO₄を用いて乾燥させ、ろ過した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) を用いて精製することで (4,6-ジフルオロ-1,3-フェニレン) ビス (トリメチルシラン) を無色の液体として得た (7.4 g、28.8 mmol、72%)。得られた液体を4 Åモレキュラーシーブで乾燥させ、さらなる精製をせずに次の実験に用いた。

[0062] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.38 (t, ⁴J_{H,F} = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.66 (t, ³J_{H,F} = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 0.31 (s, 18H, Si(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 169.2 (dd, ¹J_{C,F} = 246.4 Hz, ³J_{C,F} = 12.1 Hz), 141.5 (t, ³J_{C,F} = 13.1 Hz), 121.4 (m), 102.6 (dt, J = 5.1 Hz, J = 28.8 Hz), -0.89. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -99.8 (t, J_{H,F} = 7.5 Hz, 2F). HRMS (EI⁺): m/z Calcd for C₁₂H₂₀F₂Si₂ 258.1072, found 258.1075.

[0063] (iii) (4,6-ジフルオロ-5-ヨード-1,3-フェニレン) ビス (トリメチルシラン) の合成

[化7]

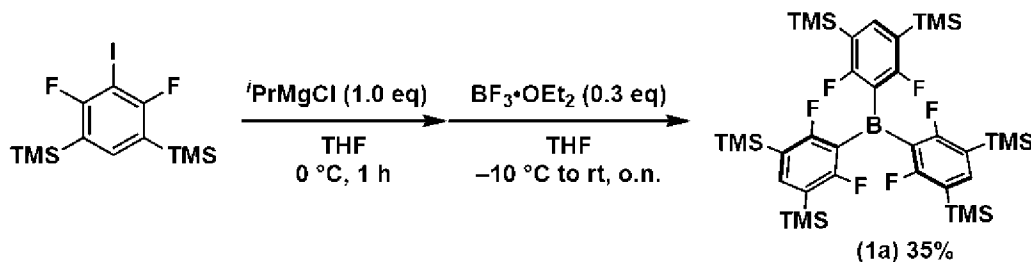


ジイソプロピルアミン (4.5 mL、32.0 mmol、0.3 MのTHF溶液) に、*n*BuLi (26.7 mL、32.0 mmol、1.2 Mのヘキサン溶液) を、 -60°C にて、ゆっくり加えた。反応溶液を -60°C にて、1時間攪拌した後、(4,6-ジフルオロ-1,3-フェニレン)ビス(トリメチルシラン) (5.5 g、21.3 mmol、0.2 MのTHF溶液) に、 -78°C にて加えた。反応溶液を -78°C にて1時間攪拌した後、 I_2 (10.8 g、42.6 mmol、1.1 MのTHF溶液) を加え、室温にて14時間攪拌した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 (50 mL) を加えた後、ヘキサン (200 mL \times 2) とジエチルエーテル (100 mL \times 1) を用いて抽出し、飽和食塩水 (50 mL \times 3) を用いて洗浄し、 Na_2SO_4 を用いて乾燥し、ろ過した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) を用いて精製した。溶媒を減圧留去し、得られた固体をエタノールを用いて洗浄することで (4,6-ジフルオロ-5-ヨード-1,3-フェニレン)ビス(トリメチルシラン) を無色の結晶として得た (6.4 g、16.6 mmol、78%)。得られた結晶を減圧下 (約0.2 mmHg)、 100°C にて昇華精製した後、次の反応に用いた。

[0064] ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 7.36 (t, $^4J_{\text{H,F}} = 6.8$ Hz, ^1H , Ar-H), 0.22 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6): δ 168.4 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 244.4$ Hz, $^3J_{\text{C,F}} = 6.1$ Hz), 141.5 (t, $^3J_{\text{C,F}} = 26.3$ Hz), 122.5 (d, $J = 35.4$ Hz), 72.1, -1.2. ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6): δ -81.7 (d, $^4J_{\text{H,F}} = 7.5$ Hz, 2F). HRMS (EI⁺): *m/z* Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{Si}_2\text{I}$, 384.0038, found 384.0043.

[0065] (iv) トリス(2,6-ジフルオロ-3,5-ビス(トリメチルシリル)フェニル)ボラン (1a) の合成

[化8]



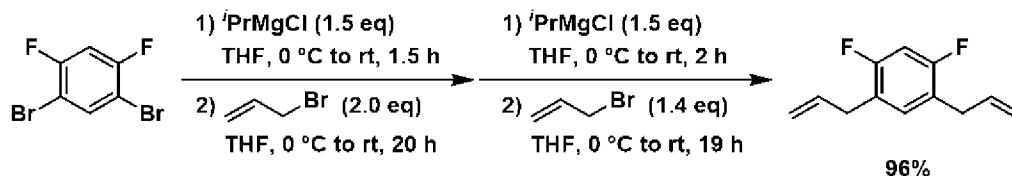
(4, 6-ジフルオロ-5-ヨード-1, 3-フェニレン)ビス(トリメチルシラン) (3.2 g、8.3 mmol、0.2 MのTHF溶液) に、0 °C にて、 $i\text{PrMgCl}$ (5.1 mL、8.3 mmol、2.0 MのTHF溶液) をゆっくり加えた。反応溶液を0 °Cにて1.5時間攪拌後、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.3 mL、2.6 mmol) を、-10 °Cにてすばやく加えた。室温にて終夜攪拌後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を、ヘキサンを用いて抽出し、セライトろ過した。溶媒を減圧留去した後固体を温ヘキサンにて溶解させ、15 ~ 20 °Cにて静置することで無色結晶として、純度95 - 98%のトリス(2, 6-ジフルオロ-3, 5-ビス(トリメチルシリル)フェニル)ボランを、収率35% (717.8 mg、0.92 mmol) で得た。

[0066] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.78 (t, $^4J_{\text{H,F}} = 7.0$ Hz, 3H, Ar-H), 0.26 (s, 54H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): Not observed. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6): δ 172.2 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 248.5$ Hz, $^3J_{\text{C,F}} = 12.1$ Hz), 146.6 (dt, $J = 15.2$ Hz, $J = 3.0$ Hz), 121.3 (m), 118.7 (t, $J = 28.3$ Hz), -1.0. $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): δ -86.7 (d, $^4J_{\text{H,F}} = 7.5$ Hz, 6F).

[0067] 実施例2. トリス(2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジアリルフェニル)ボラン(1b)の合成

(i) 1, 5-ジアリル-2, 4-ジフルオロベンゼンの合成

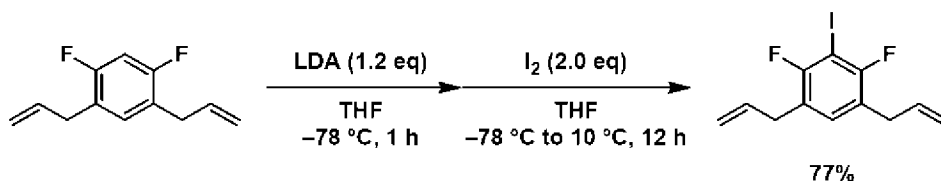
[化9]



1, 5-ジブromo-2, 4-ジフルオロベンゼン (8. 2 g、30. 0 mmol、0. 3 MのTHF溶液) に、0℃にて、*i*PrMgCl (22. 5 mL、45. 0 mmol、2. 0 MのTHF溶液) を滴下した。反応溶液を室温にて1. 5時間攪拌後、アリルブロミド (5. 1 mL、60. 3 mmol) を0℃にて加えた。室温にて20時間攪拌後、*i*PrMgCl (22. 5 mL、45. 0 mmol、2. 0 MのTHF溶液) を滴下し、2時間攪拌した。アリルブロミド (3. 6 mL、42. 6 mmol) を0℃にて加えた後、室温にて19時間攪拌した。NH₄Cl水溶液 (15 mL) を加えた後、溶媒を減圧留去した。有機層を、ヘキサン (100 mL×3) を用いて抽出し、水 (20 mL×3) と飽和食塩水 (20 mL×3) を用いて洗浄した後、Na₂SO₄を用いて乾燥し、ろ過した。溶媒を減圧留去することで1, 5-ジアリル-2, 4-ジフルオロベンゼンを無色の液体として得た (5. 6 g、28. 8 mmol、96%)。得られた液体は、さらなる精製をせずに次の実験に用いた。NMR測定用の単離サンプルは、減圧下 (約0. 2 mmHg)、70℃にて蒸留することで得た。

[0068] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.98 (t, ⁴J_{H,F} = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.75 (t, ³J_{H,F} = 9.6 Hz, 1H, Ar-H), 5.92 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 5.06 (m, 4H, CH₂CH=CH₂), 3.34 (d, J = 6.4 Hz, 4H, CH₂CH=CH₂). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, C₆D₆): δ 159.7 (dd, ¹J_{C,F} = 247.5 Hz, J = 12.1 Hz), 135.9, 132.1 (q, J = 5.7 Hz), 122.8 (m), 116.2 (m), 103.6 (m), 32.7. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -121.1 (t, J = 9.4 Hz, 2F). HRMS (EI⁺): m/z Calcd for C₁₂H₁₂F₂ 194.0907, found 194.0902.

[0069] (ii) 1, 5-ジアリル-2, 4-ジフルオロ-3-ヨードベンゼンの合成
[化10]



ジイソプロピルアミン (6. 1 mL、43. 5 mmol、0. 4 MのTHF

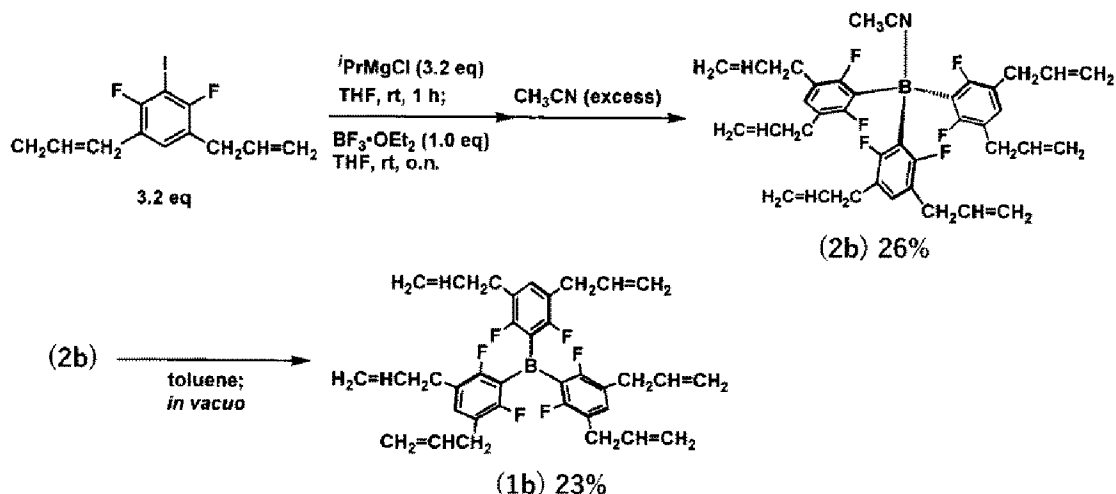
F溶液)に、 $n\text{BuLi}$ (27.2 mL、43.5 mmol、1.6 Mのヘキサン溶液)を、 -78°C にて、ゆっくり加えた。反応溶液を -78°C にて1時間攪拌後、1,5-ジアリル-2,4-ジフルオロベンゼン (5.6 g, 29.0 mmol, 0.2 MのTHF溶液)に、 -78°C にてゆっくり加えた。反応溶液を -78°C にて1時間攪拌後、 I_2 (14.6 g, 58.0 mmol, 0.4 MのTHF溶液)を加え、室温にて12時間攪拌した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 (50 mL)を加えた後、ヘキサン (100 mL \times 2)とジエチルエーテル (100 mL \times 1)を用いて抽出し、飽和食塩水 (50 mL \times 3)を用いて洗浄し、 Na_2SO_4 を用いて乾燥し、ろ過した。溶媒を減圧留去した後、減圧下 (約0.2 mmHg)、 95°C にて揮発物を留去し、さらに減圧下 (約0.2 mmHg)、 170°C にて蒸留することで、1,5-ジアリル-2,4-ジフルオロ-3-ヨードベンゼンを無色の液体として得た (7.1 g, 22.2 mmol, 77%)。

[0070] ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ 6.59 (t, $^4J_{\text{H,F}} = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 5.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.89 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.03 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, C_6D_6): δ 159.3 (dd, $^1J_{\text{C,F}} = 245.4$ Hz, $^3J_{\text{C,F}} = 5.1$ Hz), 135.4, 131.9 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 5.4$ Hz), 123.5 (m), 116.6 (m), 71.6 (t, $J = 30.3$ Hz), 33.1 (t, $^3J_{\text{C,F}} = 4.0$ Hz). ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6): δ -102.0 (d, $^4J_{\text{H,F}} = 7.5$ Hz, 2F).

HRMS (EI^+): m/z Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{I}$ 319.9874, found 319.9883.

[0071] (iii) トリス (2,6-ジフルオロ-3,5-ジアリルフェニル) ボラン (1 b) の合成

[化11]



1, 5-ジアリル-2, 4-ジフルオロ-3-ヨードベンゼン (2.0 g、6.3 mmol、0.2 M の THF 溶液) に、室温にて、 $i\text{PrMgCl}$ (3.2 mL、6.3 mmol、2.0 M の THF 溶液) を加えた。反応溶液を室温にて1時間攪拌した後、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.3 mL、2.0 mmol) を加え、室温にて一晩攪拌した。揮発成分を減圧留去した後、ヘキサンを加え、セライトろ過し、再度、揮発成分を全て減圧下にて留去した。得られた粗生成物へ十分な量のアセトニトリルを加え、室温にて攪拌した後、溶媒を減圧留去した。次に、ペンタンを加えて激しく攪拌すると白色固体が析出した。生じた白色固体を濾過により回収した。さらに、母液のペンタン溶液を -30°C にて放置することで、白色結晶が生じた。これらの固体と結晶を合わせて回収することで、トリス(2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジアリルフェニル)ボランの CH_3CN 錯体(2b)が収率26%(320.8 mg、0.5 mmol)にて得られた。得られた CH_3CN 錯体をトルエンに溶解させ、減圧乾燥させることで、トリス(2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジアリルフェニル)ボラン(1b)を収率23%(265.1 mg、0.4 mmol)にて得た。

[0072] CH_3CN 錯体のNMR

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 6.89 (t, $^4J_{\text{H,F}} = 8.2$ Hz, 3H, Ar-H), 5.92 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.98 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.24 (d, $J = 6.0$ Hz, 12H, CH_2)

CH=CH₂), 1.96 (s, CH₃CN). ¹¹B NMR (128 MHz, CD₃CN): -9.6. ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN): δ 162.8 (dd, J = ¹J_{C,F} = 243.4 Hz, 15.2 Hz), 137.7, 130.5 (m), 122.2 (m), 115.9, 33.7. Resonances of the C_{ipso} with respect to the boron atom were not observed. ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN): δ -113.9 (d, ⁴J_{H,F} = 7.5 Hz, 6F).

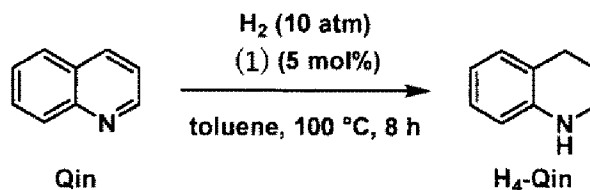
トリス (2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジアリルフェニル) ボランの NMR ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 6.93 (t, ⁴J_{H,F} = 8.2 Hz, 3H, Ar-H), 5.75 (m, 6H, CH₂CH=CH₂), 4.94 (m, 12H, CH₂CH=CH₂), 3.13 (d, J = 6.4 Hz, 12H, CH₂CH=CH₂). ¹¹B NMR (128 MHz, C₆D₆): Not observed. ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, C₆D₆): δ 161.6 (dd, ¹J_{C,F} = 249.5 Hz, J = 11.1 Hz), 136.3, 135.9, 122.7 (m), 116.3, 32.9. Resonances of the C_{ipso} with respect to the boron atom were not observed. ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆): δ -110.0 (d, ⁴J_{H,F} = 7.5 Hz, 6F).

[0073] 実施例 3～4 及び比較例 1～2. 水素ガスを用いるキノリンの水素化反応種々のホウ素化合物の存在下、キノリン (Qin) の水素化反応を行った。その手順は、下記の通りである。

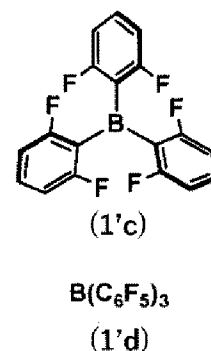
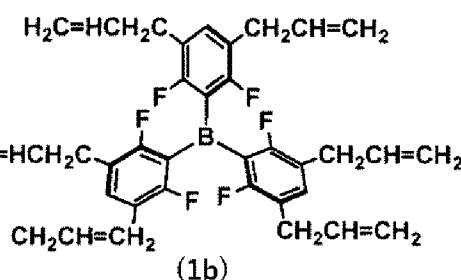
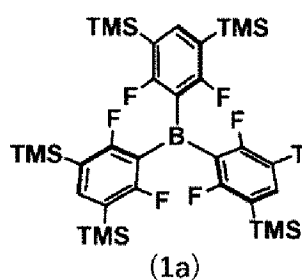
30 mL オートクレーブに、キノリン (2.0 mmol)、ホウ素化合物 (1a)、(1b)、(1'c)、(1'd) (0.1 mmol; 5 mol%)、テトラデカン (内部標準)、トルエンを加えた。密閉した後、H₂ (10 atm) を加圧し、100℃にて 8 時間攪拌した。室温に冷却した後、脱気し、GC を用いて、水素化キノリン (H4-Qin) の収率を算出した。

結果を下記表に示した。

[表1]

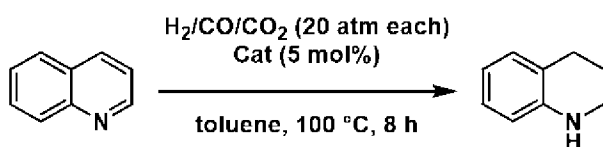


Example	(1)	yield
3	(1a)	42%
4	(1b)	>99%
Comparative Example	(1'c)	20%
1	(1'd)	n.d.
2		



[0074] 実施例5～6. 水素を含む混合ガスを用いるキノリンの水素化反応
 ホウ素化合物又はそのアセトニトリル錯体の存在下、H₂/CO/CO₂=
 1/1/1 (モル比)の混合ガスを用いて、キノリンの水素化反応を行った。
 。

[化12]



[0075] 実施例5.

30 mLオートクレーブにキノリン (263.2 mg、2.0 mmol)、トリス (2,6-ジフルオロ-3,5-ジアリルフェニル) ボラン (1b) (59.8 mg、0.1 mmol; 5 mol%)、テトラデカン (142.5 mg; 内部標準)、トルエン (1.3 mL) を加えた。密閉した後、H₂/CO/CO₂ (各20 atm) を加圧し、100 °Cにて、8時間攪拌した。室温に冷却後、脱気し、水素化キノリン (H₄-Qin) をGC収率>99%にて得た。

[0076] 実施例 6.

10 mL ナスフラスコにトリス (2, 6-ジフルオロ-3, 5-ジアリルフェニル) ボランの CH_3CN 錯体 (2b) (63.2 mg, 0.1 mmol; 5 mol%) を秤量し、トルエン 2-3 mL を加えた後、揮発成分を減圧下にて留去する。ここへ再度トルエン (1.3 mL) とテトラデカン (141.5 mg; 内部標準) を加え、混合液を 30 mL オートクレーブへ移す。さらに、キノリン (253.0 mg, 2.0 mmol) を加え、密閉した後、 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ (各 20 atm) を加圧し、100°C にて 8 時間攪拌した。室温に冷却後、脱気し、水素化キノリンを GC 収率 77% にて得た。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の実施形態のホウ素化合物は、ホウ素に結合したアリール基のメタ位が、電子供与基で置換されている。本発明の新規なホウ素化合物及びルイス塩基錯体は、水素化物、重合体及び付加体などを製造するために好適に使用することができる。

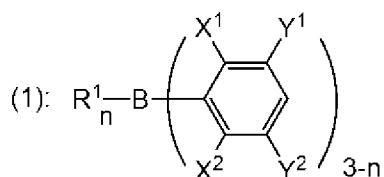
[関連出願]

本出願は、2023年6月9日に日本国でされた特願2023-095773を基礎出願とするパリ条約第4条又は日本国特許法第41条に基づく優先権を主張する。この基礎出願の内容は、参照することによって、本明細書に組み込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるホウ素化合物。

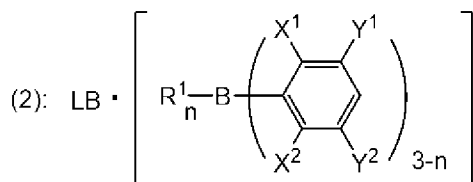
[化1]



[上記式（１）中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して、電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数１～２４の有機基から選択され、該炭素数１～２４の有機基は置換基を有していても良く、 n は、０～２の整数から選択される。]

[請求項2] 下記式（２）で表されるホウ素化合物のルイス塩基錯体。

[化2]



[上記式（２）中、 X^1 及び X^2 は、各々独立して、電子求引基から選択され、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立して、水素及び電子供与基から選択されるが、同時に水素は選択されない、 R^1 は、炭素数１～２４の有機基から選択され、該炭素数１～２４の有機基は置換基を有していても良く、 n は、０～２の整数から選択され、 LB は、ルイス塩基から選択される。]

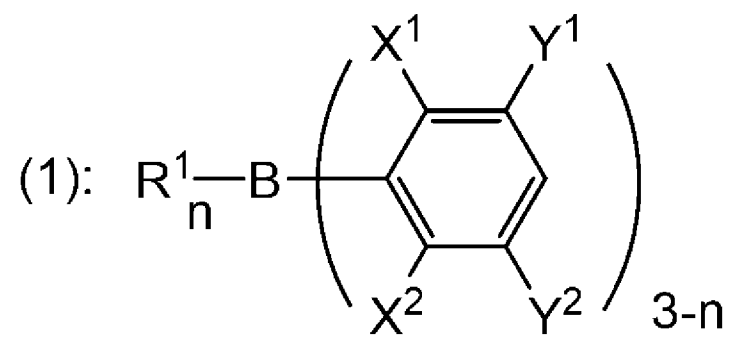
[請求項3] 請求項１に記載のホウ素化合物又は請求項２に記載のルイス塩基錯体を含む化学品組成物。

[請求項4] 請求項１に記載のホウ素化合物又は請求項２に記載のルイス塩基錯体を含む水素化触媒。

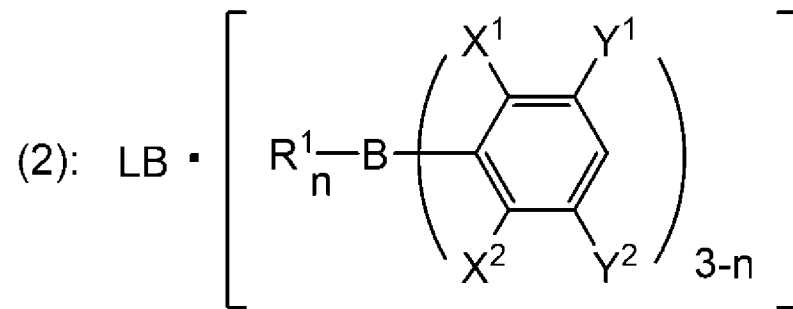
[請求項5] 請求項４に記載の水素化触媒を用いる、水素化物の製造方法。

- [請求項6] 粗水素ガス存在下で、請求項4に記載の水素化触媒を用いることを含む、水素化物の製造方法。
- [請求項7] 請求項1に記載のホウ素化合物又は請求項2に記載のルイス塩基錯体を含む重合開始剤。
- [請求項8] 請求項7に記載の重合開始剤を用いることを含む、重合体の製造方法。
- [請求項9] 請求項1に記載のホウ素化合物を含むルイス酸触媒。
- [請求項10] 請求項9に記載のルイス酸触媒を用いることを含む、付加体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07F 5/02</i>(2006.01)i; <i>B01J 31/22</i>(2006.01)i; <i>C07B 31/00</i>(2006.01)i; <i>C07B 37/02</i>(2006.01)i; <i>C07B 37/12</i>(2006.01)i; <i>C07B 61/00</i>(2006.01)i; <i>C07D 215/06</i>(2006.01)i FI: C07F5/02 A CSP; C07F5/02 D; C07B31/00; C07B37/12; C07B37/02; C07D215/06; B01J31/22 Z; C07B61/00 300</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F5/02; B01J31/22; C07B31/00; C07B37/02; C07B37/12; C07B61/00; C07D215/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-206511 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 10 August 2006 (2006-08-10) paragraphs [0002], [0027]-[0030], [0053], [0084]	1, 3, 7-10
Y		1-10
X	JP 11-021287 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 January 1999 (1999-01-26) paragraphs [0001], [0002], [0010]-[0012], [0024], [0025], [0028]	1, 3, 9, 10
Y		1-10
X	JP 11-092480 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06 April 1999 (1999-04-06) paragraphs [0001], [0002], [0012]-[0014], [0022], [0023], [0029]	1, 3, 9, 10
X	JP 11-029577 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 02 February 1999 (1999-02-02) paragraphs [0001], [0002], [0011]-[0013], [0020], [0021], [0027]	1, 3, 9, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019998

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-218267 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) paragraphs [0001], [0012]-[0030], [0058]-[0061], [0134]-[0186]	1-3, 7-10
Y		1-10
Y	JP 2020-033292 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) paragraphs [0001], [0006], [0007], [0036]-[0054], [0066]-[0070]	1-10
Y	JP 2017-206474 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) paragraphs [0001], [0011]-[0021], [0037], [0038], [0041], [0042], [0050]-[0054]	1-10
Y	ZHANG, Z. et al. A highly cis-selective and enantioselective metal-free hydrogenation of 2, 3-disubstituted quinoxalines. <i>Angewandte Chemie (International ed. in English)</i> . 13 November 2014, vol. 54, no. 2, pp. 623-626, doi: 10.1002/anie.201409471 abstract, p. 623, right column, line 7 to p. 624, left column, line 10 from the bottom, table 1, scheme 2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/019998

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-206511 A	10 August 2006	US 2008-0154065 A1 paragraphs [0002], [0020]- [0022], [0040], [0064] EP 1817318 A1	
JP 11-021287 A	26 January 1999	(Family: none)	
JP 11-092480 A	06 April 1999	EP 0903351 A2 paragraphs [0001], [0002], [0012], [0019], [0020], [0026] US 6410810 B	
JP 11-029577 A	02 February 1999	(Family: none)	
JP 2019-218267 A	26 December 2019	(Family: none)	
JP 2020-033292 A	05 March 2020	(Family: none)	
JP 2017-206474 A	24 November 2017	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 5/02(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; C07B 31/00(2006.01)i; C07B 37/02(2006.01)i; C07B 37/12(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07D 215/06(2006.01)i FI: C07F5/02 A CSP; C07F5/02 D; C07B31/00; C07B37/12; C07B37/02; C07D215/06; B01J31/22 Z; C07B61/00 300</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07F5/02; B01J31/22; C07B31/00; C07B37/02; C07B37/12; C07B61/00; C07D215/06</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 Y	JP 2006-206511 A (株式会社日本触媒) 10.08.2006 (2006-08-10) [0002]、[0027]～[0030]、[0053]、[0084]	1,3,7-10 1-10								
X Y	JP 11-021287 A (株式会社日本触媒) 26.01.1999 (1999-01-26) [0001]、[0002]、[0010]～[0012]、[0024]、 [0025]、[0028]	1,3,9,10 1-10								
X	JP 11-092480 A (株式会社日本触媒) 06.04.1999 (1999-04-06) [0001]、[0002]、[0012]～[0014]、[0022]、 [0023]、[0029]	1,3,9,10								
X	JP 11-029577 A (株式会社日本触媒) 02.02.1999 (1999-02-02) [0001]、[0002]、[0011]～[0013]、[0020]、 [0021]、[0027]	1,3,9,10								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>										
<p>国際調査を完了した日 05.08.2024</p>		<p>国際調査報告の発送日 20.08.2024</p>								
<p>名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官） 小森 潔 4H 3762 電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>								

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	JP 2019-218267 A (株式会社日本触媒) 26.12.2019 (2019 - 12 - 26) [0001]、[0012]～[0030]、[0058]～[0061]、 [0134]～[0186]	1-3,7-10
Y		1-10
Y	JP 2020-033292 A (株式会社日本触媒) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) [0001]、[0006]、[0007]、[0036]～[0054]、 [0066]～[0070]	1-10
Y	JP 2017-206474 A (株式会社日本触媒) 24.11.2017 (2017 - 11 - 24) [0001]、[0011]～[0021]、[0037]、[0038]、 [0041]、[0042]、[0050]～[0054]	1-10
Y	ZHANG Z. et al., A highly cis-selective and enantioselective metal- free hydrogenation of 2,3-disubstituted quinoxalines, Angewandte Chemie (International ed. in English), 2014.11.13, Vol.54, No.2, pages 623 to 626, doi:10.1002/anie.201409471 Abstract、623ページ右欄7行目～624ページ左欄下から10行 目、Table 1、Scheme 2	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/019998

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-206511 A	10.08.2006	US 2008-0154065 A1 [0002], [0020]-[0022], [0040], [0064] EP 1817318 A1	
JP 11-021287 A	26.01.1999	(ファミリーなし)	
JP 11-092480 A	06.04.1999	EP 0903351 A2 [0001], [0002], [0012], [0019], [0020], [0026] US 6410810 B	
JP 11-029577 A	02.02.1999	(ファミリーなし)	
JP 2019-218267 A	26.12.2019	(ファミリーなし)	
JP 2020-033292 A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 2017-206474 A	24.11.2017	(ファミリーなし)	