

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成26年5月15日(2014.5.15)

【公表番号】特表2013-534501(P2013-534501A)

【公表日】平成25年9月5日(2013.9.5)

【年通号数】公開・登録公報2013-048

【出願番号】特願2013-513031(P2013-513031)

【国際特許分類】

C 01 B 3/04 (2006.01)

C 07 F 15/00 (2006.01)

B 01 J 31/22 (2006.01)

【F I】

C 01 B 3/04 Z

C 07 F 15/00 C S P A

B 01 J 31/22 M

【手続補正書】

【提出日】平成26年3月26日(2014.3.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

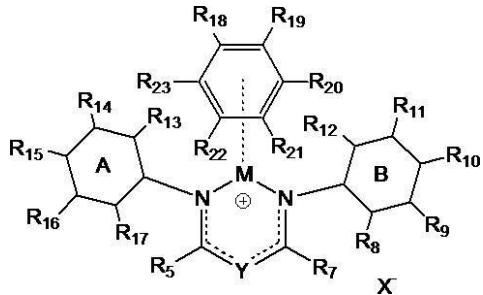
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)

【化1】



(I)

[式中、

X⁻はアニオンであり、

YはN又はC R⁶であり、

Mは、R u、O s及びF eから選択され、

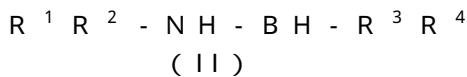
A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、N R²~R⁴ R²~R⁵、C₁~C₆-アルキル及びC₁~C₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

R⁸~R²~R⁵はそれぞれ独立して、H、C₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される]

の少なくとも1種の錯体と、

式(II)



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、H、 $\text{C}_{1\sim20}$ -アルキル、フルオロ置換 $\text{C}_{1\sim20}$ -アルキル、 $\text{C}_{6\sim14}$ -アリール及び $\text{C}_{6\sim14}$ -アラルキルから選択されるか、あるいは R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の任意の2つが連結されて、 $\text{C}_{2\sim10}$ -アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び/又はホウ素原子と一緒にになって、環式基を形成する]

の少なくとも1種の基質とを接触させるステップを含む、水素を製造する方法。

【請求項2】

R^3 と R^4 が共にHであり、 R^1 と R^2 の一方がHであり、他方がH、 CF_3 、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、イソブチル、n-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチル、フェニル及びベンジルから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

R^3 と R^4 が共にHであり、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、H、 CF_3 、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、イソブチル、n-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチル、フェニル及びベンジルから選択されるか、又は R^1 及び R^2 が連結されて、 C_4 -アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子と一緒にになって環式基を形成する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

式(II)の基質が、アンモニアボラン、メチルアミンボラン、ジメチルアミンボラン、ジイソプロピルアミンボラン、イソプロピルアミンボラン、tert-ブチルアミンボラン、イソブチルアミンボラン、フェニルアミンボラン及びピロリジンボラン、並びにそれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

式(II)の基体がアンモニアボラン($\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$)である、請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

X^- が、 OTf^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 BPh_4^- 及び BArF^- ($\text{B}((3,5-\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4^-$)から選択される、請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

X^- が OTf^- である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

M^- が Ru である、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

$\text{R}^8\sim\text{R}^{23}$ がそれぞれ独立して、H、メチル、 CF_3 及びイソプロピルから選択される、請求項1~8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

R^7 が、H、 $\text{C}_{1\sim6}$ -アルキル及び $\text{C}_{1\sim6}$ -ハロアルキルから選択され、 R^5 と R^6 が、それらが結合している炭素原子と一緒にになって連結されて、6員環の炭素環基を形成する、請求項1~9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

R^6 がHであり、 R^5 及び R^7 はそれぞれ独立して、 $\text{C}_{1\sim6}$ -アルキル及び $\text{C}_{1\sim6}$ -ハロアルキルから選択される、請求項1~9のいずれかに記載の方法。

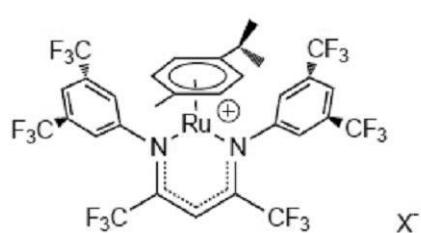
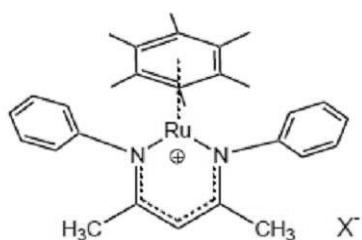
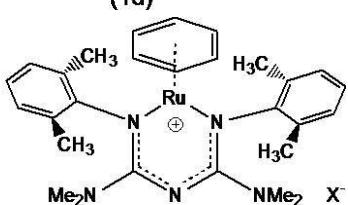
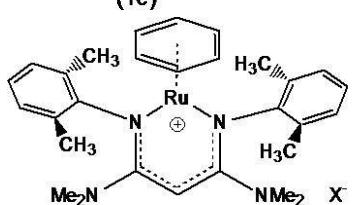
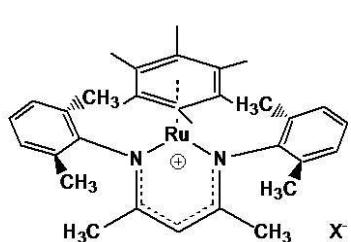
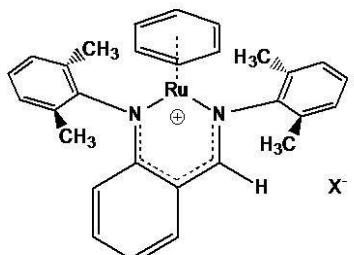
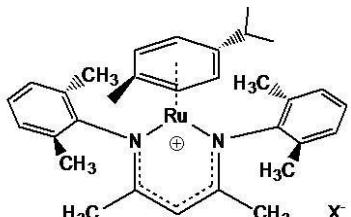
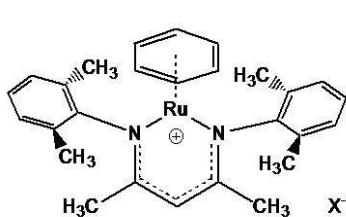
【請求項12】

R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して、メチル及び CF_3 から選択される、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

式(I)の化合物が、下記：

【化2】

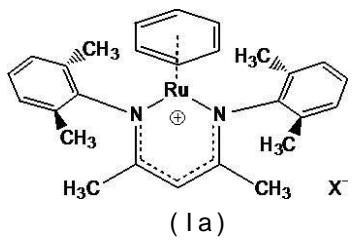


から選択される、請求項 1 ~ 1_2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1_4】

式 (I) の錯体が、

【化3】

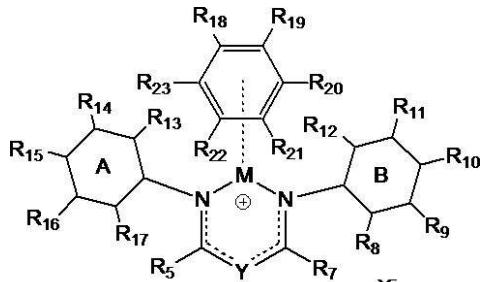


である、請求項 1 ~ 1_3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1_5】

(a) 式 (I)

【化4】



(I)

[式中、

X⁻はアニオンであり、YはN又はCR⁶であり、

Mは、Ru、Os及びFeから選択され、

A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、NR²~R⁵、C_{1~6}-アルキル及びC_{1~6}-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、R⁸~R²~R⁵はそれぞれ独立して、H、C_{1~6}-アルキル、C_{1~6}-ハロアルキル及び固体支持体に結合してもよい連結基から選択される]

の少なくとも1種の錯体と、

(b) 式(II)

R¹R²-NH-BH-R³R⁴

(II)

[式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、H、C_{1~20}-アルキル、フルオロ置換C_{1~20}-アルキル及びC_{6~14}-アリールから選択されるか、あるいはR¹、R²、R³及びR⁴の任意の2つが連結されて、C_{2~10}-アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び/又はホウ素原子と一緒にになって、環式基を形成する]

の少なくとも1種の基質と、

(c) 溶媒と

を含む水素生成装置。

【請求項16】

式(I)の少なくとも1種の錯体を含む第1のコンパートメントと、式(II)の少なくとも1種の基質を含む第2のコンパートメントとを含み、前記第1又は第2のコンパートメントが、前記第1のコンパートメントの内容物と前記第2のコンパートメントの内容物とを混合するための混合手段及び溶媒をさらに含み、前記第1のコンパートメントと第2のコンパートメントの内容物が混合されると水素が生成される、請求項15に記載の水素生成装置。

【請求項17】

式(I)の少なくとも1種の錯体又は式(II)の少なくとも1種の基質の流速を制御するための少なくとも1つの流量制御装置をさらに含む、請求項16に記載の水素生成装置。

【請求項18】

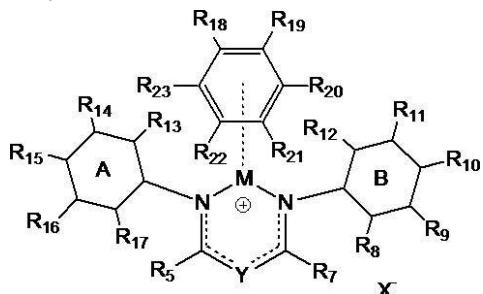
プロトン交換膜燃料電池(PEMFC)、又は水素の供給を必要とする他の何らかの装置に連結されている、請求項15~17のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項19】

燃料電池における、以下の式(I)の少なくとも1種の錯体の使用。

式(I)

【化5】



(I)

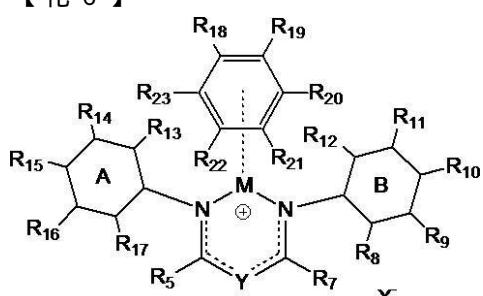
[式中、

X⁻はアニオンであり、YはN又はCR⁶であり、Mは、Ru、Os及びFeから選択され、A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、NR²⁻⁴R²⁻⁵、C₁₋₆-アルキル及びC₁₋₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、R⁸～R²⁻⁵はそれぞれ独立して、H、C₁₋₆-アルキル、C₁₋₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される】

【請求項20】

式(I)

【化6】



(I)

[式中、

X⁻はアニオンであり、YはN又はCR⁶であり、Mは、Ru、Os及びFeから選択され、A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、NR²⁻⁴R²⁻⁵、C₁₋₆-アルキル及びC₁₋₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、R⁸～R²⁻⁵はそれぞれ独立して、H、C₁₋₆-アルキル、C₁₋₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される】

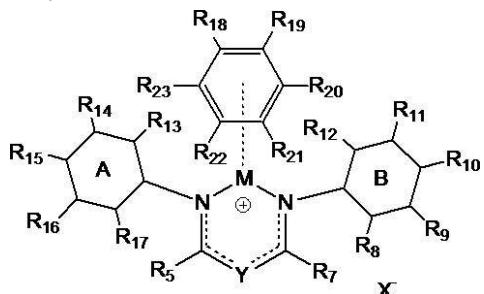
の少なくとも1種の錯体を含む燃料電池。

【請求項21】

以下の式(II)の少なくとも1種の基質と、以下の式(I)の錯体とを、溶媒の存在下に接触させるステップを含む、前記基質を熱分解脱水素する方法。

式(I)

【化7】



(I)

[式中、

X⁻はアニオンであり、YはN又はC R⁶であり、Mは、R u、O s及びF eから選択され、

A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、N R²~⁴ R²~⁵、C₁~₆-アルキル及びC₁~₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、R⁸~R²~⁵はそれぞれ独立して、H、C₁~₆-アルキル、C₁~₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される]

式 (II)



(II)

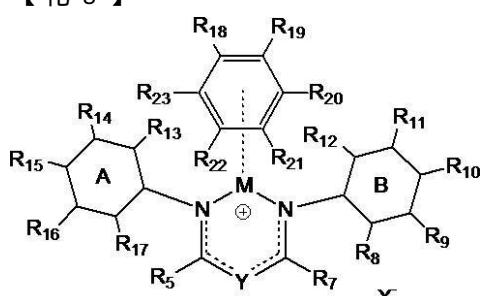
[式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、H、C₁~₂₀-アルキル、フルオロ置換C₁~₂₀-アルキル、C₆~₁₄-アリール及びC₆~₁₄-アラルキルから選択されるか、あるいはR¹、R²、R³及びR⁴の任意の2つが連結されて、C₂~₁₀-アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び/又はホウ素原子と一緒にになって、環式基を形成する]

【請求項22】

以下の式 (II) の基質を熱分解脱水素する方法における、以下の式 (I) の少なくとも1種の錯体の使用。

式 (I)

【化8】



(I)

[式中、

X⁻はアニオンであり、YはN又はC R⁶であり、Mは、R u、O s及びF eから選択され、

A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、N R²~⁴ R²~⁵、C₁~₆-アルキル及びC₁~₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、

それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

R⁸ ~ R²~R⁵はそれぞれ独立して、H、C₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される】

式(II)



(II)

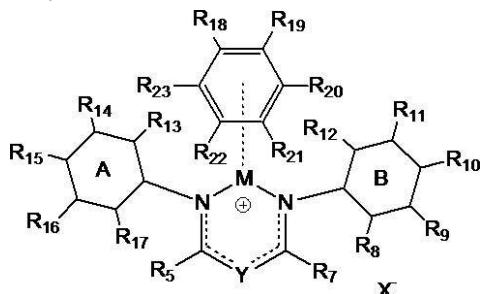
[式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、H、C₁~C₂₀-アルキル、フルオロ置換C₁~C₂₀-アルキル、C₆~C₁₄-アリール及びC₆~C₁₄-アラルキルから選択されるか、あるいはR¹、R²、R³及びR⁴の任意の2つが連結されて、C₂~C₁₀-アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び/又はホウ素原子と一緒にになって、環式基を形成する]

【請求項23】

水素を製造する方法における、以下の式(I)の少なくとも1種の錯体の使用。

式(I)

【化9】



(I)

[式中、

X-はアニオンであり、

YはN又はCR⁶であり、

Mは、Ru、Os及びFeから選択され、

A及びBはそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

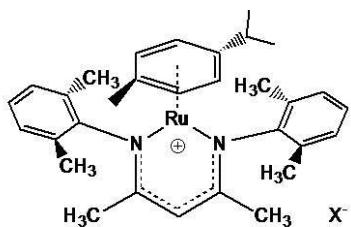
R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、H、NR²~R⁴R²~R⁵、C₁~C₆-アルキル及びC₁~C₆-ハロアルキルから選択されるか、あるいはR⁵、R⁶及びR⁷の2つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にになって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

R⁸~R²~R⁵はそれぞれ独立して、H、C₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-ハロアルキル及び固体支持体に結合していてもよい連結基から選択される】

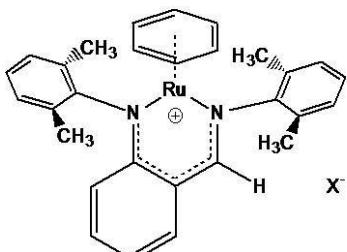
【請求項24】

式(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)又は(Ih)の錯体。

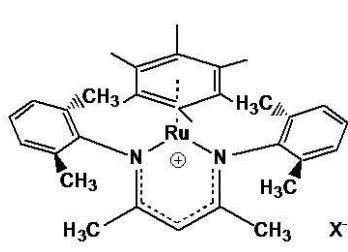
【化 1 0】



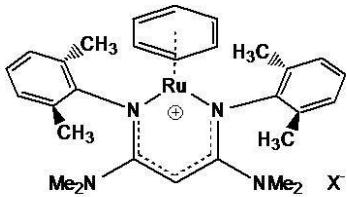
(1b)



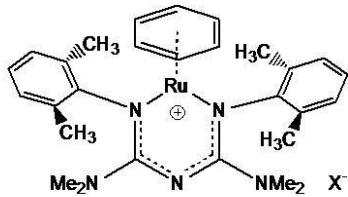
(1c)



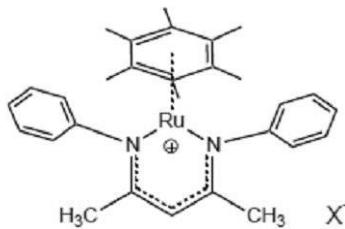
(1d)



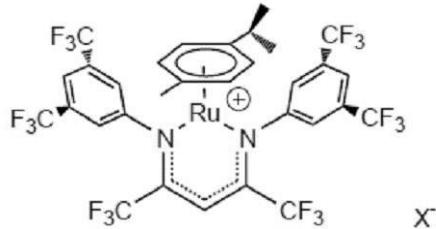
(1e)



(1f)



(1g)



(1h)

【請求項 2 5】

請求項 1 5 ~ 1 8 のいずれかに記載の水素生成装置を使用する方法であって、式 (I) の少なくとも 1 種の錯体の活性を調節するように、前記装置の水素圧を調節するステップを含む方法。