

【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

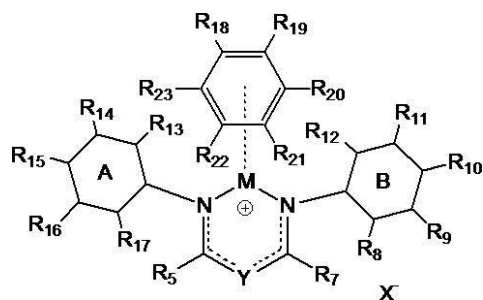
【補正の内容】

【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、

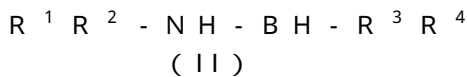
A 及び B はそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R⁵、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ独立して、H、N R^{2 4} R^{2 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あって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

R⁸ ~ R^{2 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 、 C_{1-20} -アルキル、フルオロ置換 C_{1-20} -アルキル、 C_{6-14} -アリール及び C_{6-14} -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、 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あって、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あ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 ($H_3B - NH_3$) 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 $BArF^-$ ($B((3,5-CF_3)_2C_6H_3)_4^-$) 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 R_u である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

$R^8 \sim R^{23}$ 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 、 C_{1-6} -アルキル及び C_{1-6} -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あって連結されて、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、 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、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

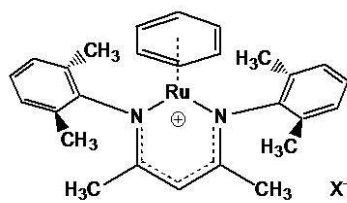
【請求項 12】

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。

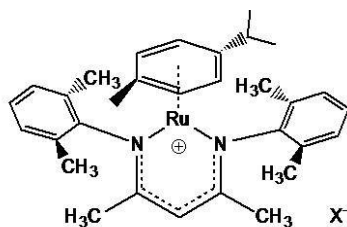
【請求項 13】

式 (I) の化合物が、下記：

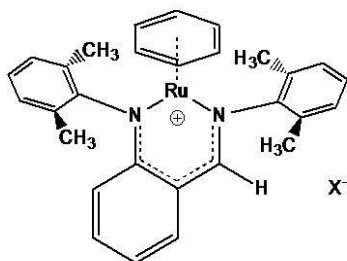
【化 2】



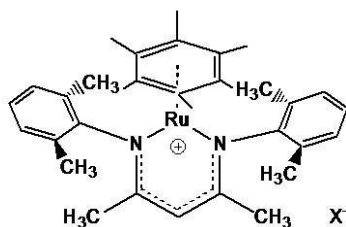
(1a)



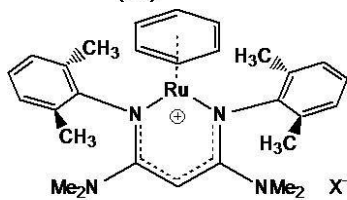
(1b)



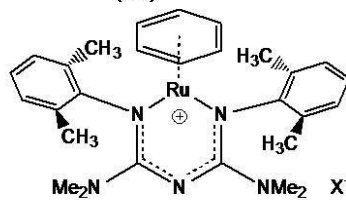
(1c)



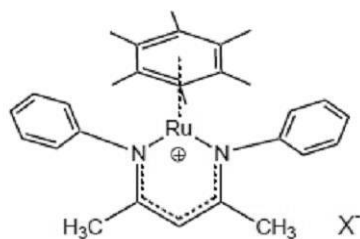
(1d)



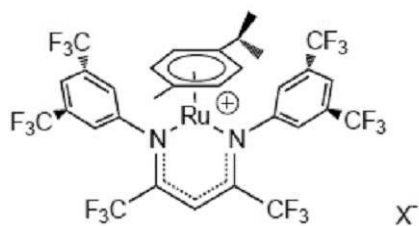
(1e)



(1f)



(1g)



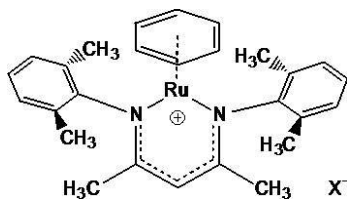
(1h)

から選択される、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

式 (I) の錯体が、

【化 3】



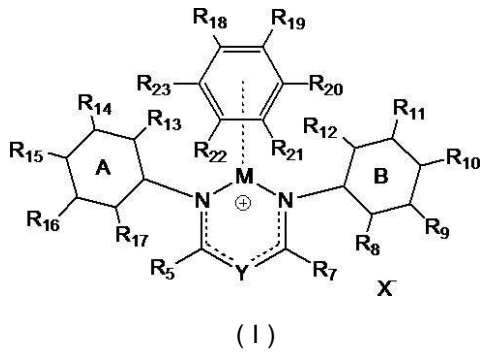
(1a)

である、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

(a) 式 (I)

【化 4】



[式中、

X^- はアニオンであり、

Y は N 又は CR^6 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、

R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、H、 $NR^{2,4}R^{2,5}$ 、 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 R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、それらが結合している炭素と一緒に連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

$R^8 \sim R^{2,5}$ 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、

(b) 式 (II)



(II)

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 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 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 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、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】

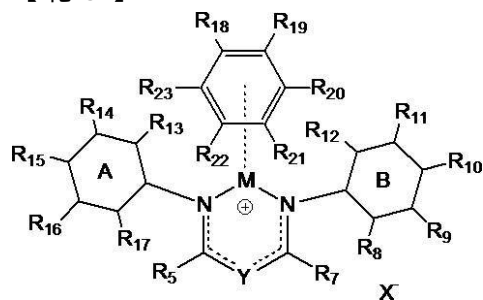
プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC)、又は水素の供給を必要とする他の何らかの装置に連結されている、請求項 15 ~ 17 のいずれかに記載の水素生成装置。

【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 CR^6 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、

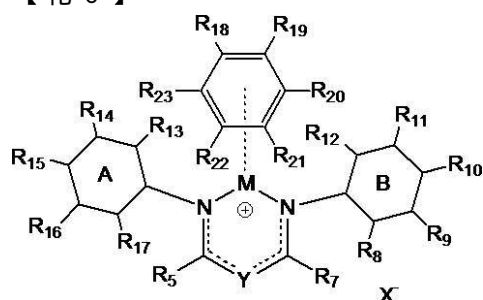
R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、H、 $NR^{24}R^{25}$ 、 C_{1-6} -アルキル及び C_{1-6} -ハロアルキルから選択されるか、あるいは R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にあって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

$R^8 \sim R^{25}$ 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 CR^6 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、

R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、H、 $NR^{24}R^{25}$ 、 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 R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にあって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

$R^8 \sim R^{25}$ 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]

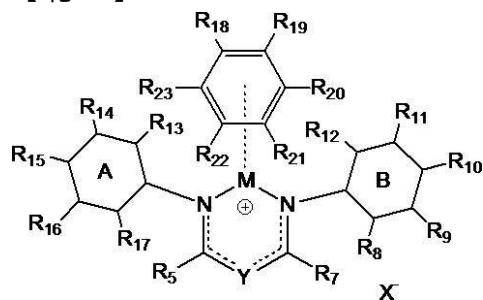
の少なくとも 1 種の錯体を含む燃料電池。

【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 CR^6 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、

R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、H、 $NR^{2,4}R^{2,5}$ 、 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 R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、それらが結合している炭素と一緒にあって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

$R^8 \sim R^{2,5}$ 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いてもよい連結基から選択される]

式 (II)



(II)

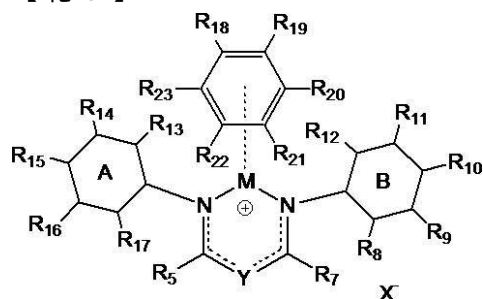
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、H、 C_{1-20} -アルキル、フルオロ置換 C_{1-20} -アルキル、 C_{6-14} -アリール及び C_{6-14} -アラールキルから選択されるか、あるいは R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の任意の 2 つが連結されて、 C_{2-10} -アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び / 又はホウ素原子と一緒にあって、環式基を形成する]

【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 CR^6 であり、

M は、Ru、Os 及び Fe から選択され、

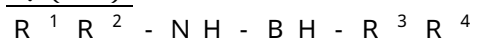
A 及び B はそれぞれ独立に、飽和、不飽和又は部分不飽和の炭素環であり、

R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、H、 $NR^{2,4}R^{2,5}$ 、 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 R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、

それらが結合している炭素と一緒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、

$R^8 \sim R^{25}$ 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いてもよい連結基から選択される]

式 (II)



(II)

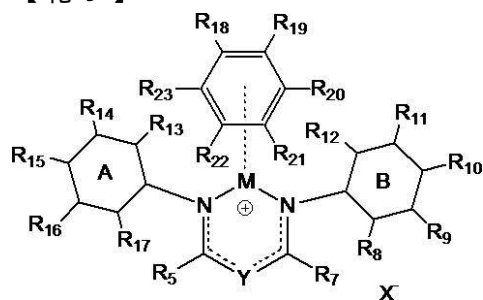
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、 H 、 C_{1-20} -アルキル、フルオロ置換 C_{1-20} -アルキル、 C_{6-14} -アリール及び C_{6-14} -アラールキルから選択されるか、あるいは R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の任意の 2 つが連結されて、 C_{2-10} -アルキレン基を形成し、それらが結合している窒素原子及び / 又はホウ素原子と一緒に、環式基を形成する]

【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 CR^6 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、

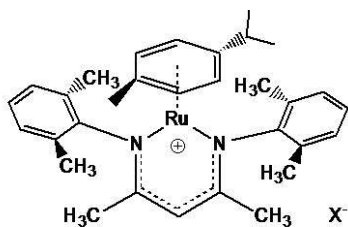
R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、 H 、 $NR^{24}R^{25}$ 、 C_{1-6} -アルキル及び C_{1-6} -ハロアルキルから選択されるか、あるいは R^5 、 R^6 及び R^7 の 2 つ以上が、それらが結合している炭素と一緒になって連結されて、飽和又は不飽和の炭素環基を形成し、

$R^8 \sim R^{25}$ 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]

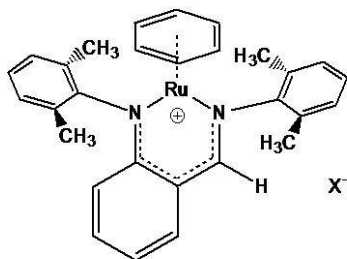
【請求項 24】

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

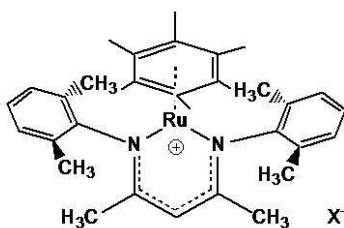
【化 10】



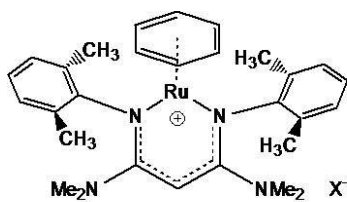
(1b)



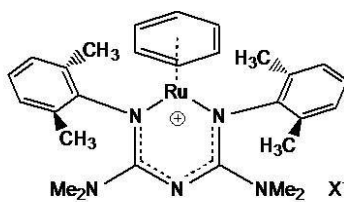
(1c)



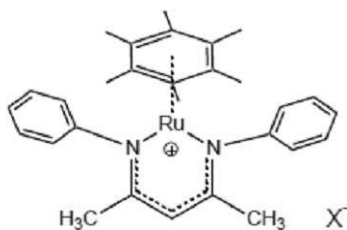
(1d)



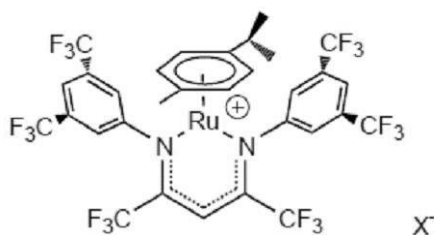
(1e)



(1f)



(1g)



(1h)

【請求項 25】

請求項 15 ~ 18 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。