

(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
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135506 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 29/145 (2006.01) C07C 33/22 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07C 33/26 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01) C07C 213/02 (2006.01)
C07C 31/133 (2006.01) C07C 215/68 (2006.01)
C07C 33/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001084

(22) 国際出願日: 2018年1月17日(17.01.2018)

(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 2017-007132 2017年1月19日(19.01.2017) JP

(71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大岡 浩仁(OOKA, Hirohito); 〒2500280 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号 アドレスビル6階 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

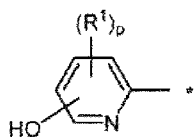
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: REDUCTION METHOD USING RUTHENIUM COMPLEX

(54) 発明の名称: ルテニウム錯体を用いた還元方法



[a 1]

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a ruthenium complex which is capable of serving as a reduction catalyst that is applicable to an industrial production. According to the present invention, ketones, aldehydes, esters or amides are reduced, in the presence of a hydrogen donor and a base, with use of a ruthenium complex that is prepared from at least one compound selected from among compounds represented by formula (I) $Ru(X^1)(L^1)_m(Z^1)$ (in formula (I), X^1 represents an anionic group; Z^1 represents a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl group; L^1 represents a neutral ligand; and m represents an integer of 1-3) and compounds represented by formula (II) $[Ru(X^2)(Z^2)]_n$ (in formula (II), X^2 represents an anionic group; Z^2 represents a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl group; and n represents an integer of 2-4), and a compound represented by formula (III) A-B (in formula (III), A represents a group represented by formula (a1) or the like; and B represents a substituted or unsubstituted heterocyclyl group, provided that at least one atom adjacent to a ring atom bonded to A in the substituted or unsubstituted heterocyclyl group is a heteroatom or a carbene carbon atom).

(57) 要約：本発明の目的は、工業的な生産に適用できる還元触媒となり得るルテニウム錯体を提供することである。式〔I〕 $Ru(X^1)(L^1)_m(Z^1)$ 〔I〕（式〔I〕中、 X^1 はアニオン性基を示し、 Z^1 は置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 L^1 は中性の配位子を示し、 m は1～3のいずれかの整数を示す。）で表される化合物及び式〔II〕 $[Ru(X^2)(Z^2)]_n$ 〔II〕（式〔II〕中、 X^2 は、アニオン性基を示し、 Z^2 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 n は、2～4の整数を示す。）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、式〔III〕 $A-B$ 〔III〕（式〔III〕中、 A は式〔a 1〕などを示し、 B は置換若しくは無置換のヘテロシクリル基を示す。ただし、前記置換若しくは無置換のヘテロシクリル基は、 A と結合する環構成原子に隣接する原子の少なくとも1つが、ヘテロ原子又はカルベン炭素である。）で表される化合物とから調製されるルテニウム錯体を用いて、水素供与体及び塩基の存在下で、ケトン類、アルデヒド類、エステル類又はアミド類を還元する。

明 細 書

発明の名称：ルテニウム錯体を用いた還元方法

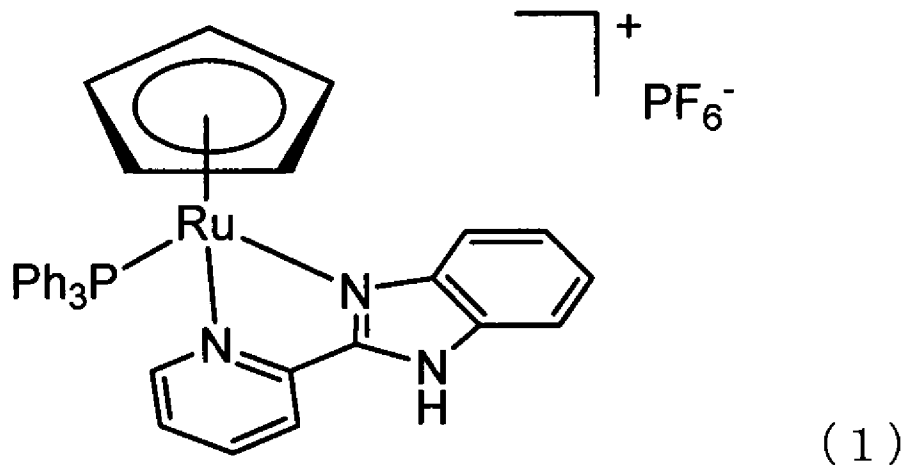
技術分野

[0001] 本発明は、ルテニウム錯体を用いた還元方法に関する。本願は、2017年1月19日に出願された日本国特許出願第2017-007132号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 非特許文献1は、式(1)で表される窒素含有二座配位子を有するルテニウム錯体を開示しており、その結晶の構造解析を行っている。

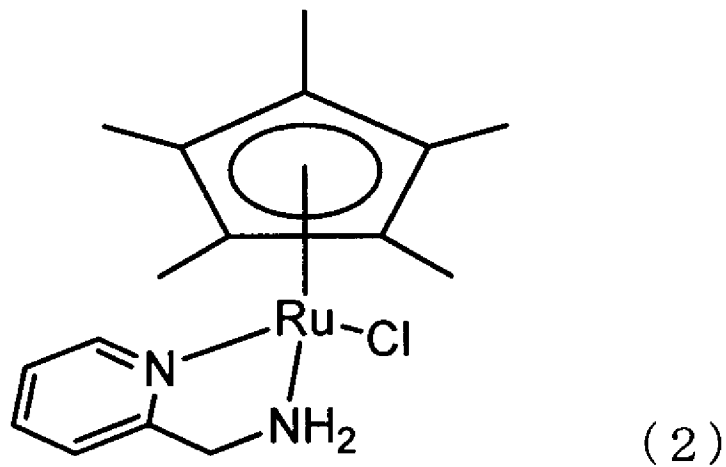
[0003] [化1]



[0004] また、窒素含有二座配位子を有するルテニウム錯体は還元反応の触媒などとして様々な構造のものが提案されており、例えば、特許文献1は、式(2)で表されるルテニウム錯体を開示している。そのルテニウム錯体を用いることでアミド類又はラクタム類を、それぞれアルコール類又はアミノアルコール類に還元することができる。

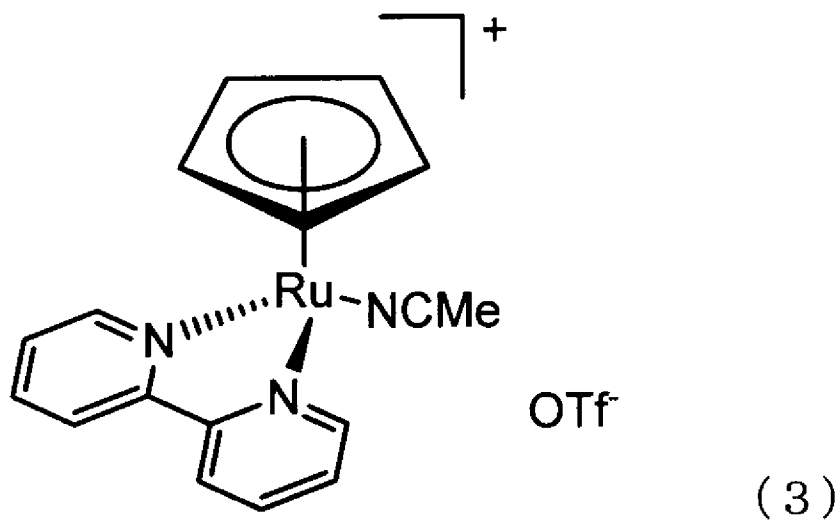
[0005]

[化2]



[0006] 非特許文献2は、式(3)で表されるルテニウム錯体を開示している。そのルテニウム錯体を用いて、シクロヘキサノンをシクロヘキシルアルコールに還元している。

[0007] [化3]



[0008] そのルテニウム錯体による還元は、水素化以外にも脱水素化も進行し、様々な副生成物も併せて得られるようである。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：WO2010/073974号公報

[0010] 非特許文献1: Polyhedron, Volume: 26, Issue: 14, Pages: 3638–3644, Journal, 2007

非特許文献2: Organometallics, Volume: 32, Issue: 21, Pages: 6541–6554, Journal; 2013

発明の概要

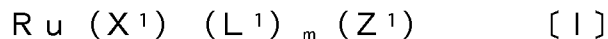
発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、工業的な生産に適用できる還元触媒となり得るルテニウム錯体を提供することである。

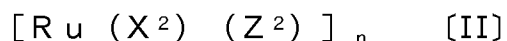
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。

[0013] 式〔I〕



(式〔I〕中、 X^1 は、アニオン性基を示し、 Z^1 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 L^1 は、中性の配位子を示し、 m は、 L^1 が単座配位子の場合は2又は3を示し、 L^1 が二座配位子の場合は1を示す。)で表される化合物、及び式〔II〕



(式〔II〕中、 X^2 は、アニオン性基を示し、 Z^2 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 n は、2～4の整数を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、

式〔III〕



(式〔III〕中、 A と B は単結合で結合する。 A は、式〔a 1〕

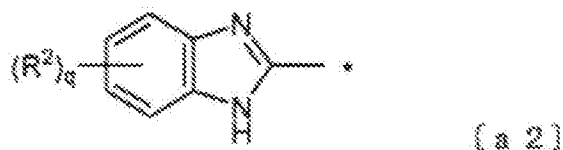
[化4]



(式〔a 1〕中、 R^1 は置換基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、*はBとの結合位置を示す。)

又は、式〔a 2〕

[化5]



(式〔a 2〕中、 R^2 は置換基を示し、 q は0～4いずれかの整数を示し、*はBとの結合位置を示す。)を示し、Bは、置換若しくは無置換のヘテロシクリル基を示す。ただし、前記置換若しくは無置換のヘテロシクリル基は、Aと結合する環構成原子に隣接する原子の少なくとも1つが、ヘテロ原子又はカルベン炭素である。)で表される化合物とから調製されるルテニウム錯体を用いて、水素供与体及び塩基の存在下で、ケトン類、アルデヒド類、エステル類又はアミド類を還元する方法。

発明の効果

[0014] 本発明に係るルテニウム錯体は、還元触媒として有用である。本発明に係る還元触媒を用いると、例えば、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、アミド類を還元することができる。本発明に係る触媒は活性が高いので少量の使用でも十分に還元反応速度を向上させることができる。

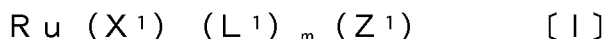
発明を実施するための形態

[0015] (ルテニウム錯体)

本発明のルテニウム錯体は、式〔I〕及び式〔II〕で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、式〔III〕で表される化合物とから調製される錯体である。

[0016] (式〔I〕で表される化合物)

式〔I〕で表される化合物は、以下で表される。



[0017] 式〔I〕において、 X^1 は、アニオン性基を示す。アニオン性基としては、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- ；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲノ基；ヒドリド基；ヒドロキシル基；アセチルアセトネートなどの置換若しくは無置換のジケトネート基；置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基などの置換若しくは無置換のアルケニル基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などの置換若しくは無置換のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの置換若しくは無置換のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの置換若しくは無置換のアルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基などの置換若しくは無置換のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などの置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの置換若しくは無置換のカルボキシル基；メチルスルフォ

ネート基、エチルスルフォネート基、*t*-ブチルスルフォネート基などの置換若しくは無置換のアルキルスルフォネート基；フェニルスルフォネート基などの置換若しくは無置換のアリールスルフォネート基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基などの置換若しくは無置換のアルキルチオ基；ビニルチオ基、アリルチオ基などの置換若しくは無置換のアルケニルチオ基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基などの置換若しくは無置換のアリールチオ基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*t*-ブチルスルホニル基などの置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基；及びメチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*t*-ブチルスルフィニル基などの置換若しくは無置換のアルキルスルフィニル基を挙げることができる。これらのうち、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、ハロゲノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基が好ましい。

[0018] 式〔1〕において、 Z^1 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示す。 Z^1 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、1, 3-ジイソプロピルシクロペンタジエニル基、テトラフェニルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。

[0019] 式〔1〕において、 L^1 は、中性の配位子を示す。中性の配位子は、単座配位子であってもよいし、二座配位子であってもよい。

中性の単座配位子としては、水 (H_2O)、アルコール類 (ROH)、エーテル類 (ROR')、ケトン類 ($\text{RC}(=\text{O})\text{R}'$)、エステル類 ($\text{RC}(=\text{O})\text{OR}'$)、チオール類 (RSH)、スルフィド類 (RSR')、スルホキシド類 ($\text{RS}(=\text{O})\text{R}'$)、アミン類 ($\text{RR}'\text{R}''\text{N}$)、アミド類 ($\text{RR}'\text{NC}(=\text{O})\text{R}''$)、アセトニトリルなどのニトリル類 (RCN)、イソニトリル類 (RNC)、二級ホスフィン類 ($\text{RR}'\text{PH}$)、二級ホスフィンオキシド類 ($\text{RR}'\text{P}(=\text{O})\text{H}$)、トリフェニルホスフィンなどの三級ホスフィン類 ($\text{RR}'\text{R}''\text{P}$)、ホスファイト類 ($(\text{RO})(\text{R}'\text{O})(\text{R}''\text{O})\text{P}$)、カルベン ($\text{RR}'\text{C}:$)、ナイトレン ($\text{RN}::$)、シリレン

($R R' S i :$)、水素分子 (H_2)、窒素分子 (N_2)、一酸化炭素 (CO) 及び一酸化窒素 (NO) などを挙げることができる。

中性の二座配位子としては、上記の単座配位子 2 つが結合した二座配位子や、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、イソプレンなどを挙げることができる。

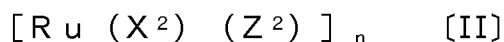
[0020] 式〔I〕において、 m は、 L^1 が単座配位子の場合は 2 又は 3 を示し、 L^1 が二座配位子の場合は 1 を示す。

[0021] 上記 X^1 及び Z^1 に例示された基の「置換若しくは無置換の」における「置換基」としては、後述する式〔III〕における置換基と同様の基が挙げられる。

[0022] 式〔I〕で表される化合物として、具体的には、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム(II)、クロロ (ノルボルナジエン) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム(II)、クロロ (イソプレン) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム(II)などを挙げることができる。

[0023] (式〔II〕で表される化合物)

式〔II〕で表される化合物は、以下で表される。



[0024] 式〔II〕において、 X^2 は、アニオン性基を示す。アニオン性基としては、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- ；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲノ基；ヒドリド基；ヒドロキシル基；アセチルアセトネートなどの置換若しくは無置換のジケトネート基；置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基などの置換

若しくは無置換のアルケニル基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などの置換若しくは無置換のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの置換若しくは無置換のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの置換若しくは無置換のアルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基などの置換若しくは無置換のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などの置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの置換若しくは無置換のカルボキシル基；メチルスルフォネート基、エチルスルフォネート基、*t*-ブチルスルフォネート基などの置換若しくは無置換のアルキルスルフォネート基；フェニルスルフォネート基などの置換若しくは無置換のアリールスルフォネート基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基などの置換若しくは無置換のアルキルチオ基；ビニルチオ基、アリルチオ基などの置換若しくは無置換のアルケニルチオ基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基などの置換若しくは無置換のアリールチオ基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*t*-ブチルスルホニル基などの置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基；及びメチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*t*-ブチルスルフィニル基などの置換若しくは無置換のアルキルスルフィニル基を挙げることができる。これらのうち、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、ハロゲノ基、置換若しくは無置換のアルコキシ基が好ましい。

[0025] 式〔II〕において、 Z^2 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示す。 Z^2 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、1,3-ジイソプロピルシクロペンタジエニル基、テトラフェニルシクロペンタジエニル基、

ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。

[0026] 式〔II〕において、 n は、2～4の整数を示す。

[0027] 上記 X^2 及び Z^2 に例示された基の「置換若しくは無置換の」における「置換基」としては、後述する式〔III〕における置換基と同様の基が挙げられる。

[0028] 式〔II〕で表される化合物として、具体的には（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム(II)クロリド四量体、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム(II)メトキシド二量体などを挙げることができる。

[0029] （式〔III〕で表される化合物）

式〔III〕で表される化合物は、以下で表される。



[0030] 式〔III〕中、 A と B は単結合で結合する。

[0031] 式〔III〕中、 A は、式〔a 1〕又は式〔a 2〕で表される構造を示す。

[0032] [化6]



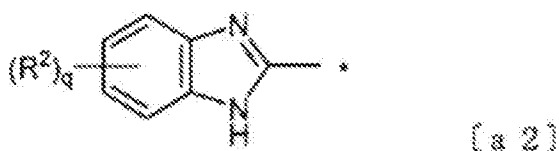
[0033] 式〔a 1〕中、 R^1 は、置換基を示す。置換基としては、C 1～6 アルキル基、C 3～8 シクロアルキル基、C 6～10 アリール基、3～6 員ヘテロシクリル基、ヒドロキシル基、C 1～6 アルコキシ基、C 6～10 アリールオキシ基、カルボキシル基、ハロゲン基、C 1～6 ハロアルキル基、C 6～10 ハロアリール基、C 1～6 ハロアルコキシ基、アミノ基（ NH_2 で表される基）、C 1～6 アルキル置換アミノ基、C 6～10 アリールアミノ基、C 1～7 アシルアミノ基、C 1～6 アルコキシカルボニルアミノ基、C 1～6 アルキルチオ基、C 6～10 アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、C 7～11 アラルキルチオ基、C 1～6 アルキルスルフィニル基、C 6～10 アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、C 7～11 アラルキ

ルスルフィニル基、C 1～6 アルキルスルホニル基、C 6～10 アリールスルホニル基、ヘテロシクリルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

[0034] 式〔a 1〕中、p は 0～3 いずれかの整数を示す。

[0035] 式〔a 1〕中、* は B との結合位置を示す。

[0036] [化7]



[0037] 式〔a 2〕中、R²は置換基を示す。置換基としては、C 1～6 アルキル基、C 3～8 シクロアルキル基、C 6～10 アリール基、3～6 員ヘテロシクリル基、ヒドロキシル基、C 1～6 アルコキシ基、C 6～10 アリールオキシ基、カルボキシル基、ハロゲノ基、C 1～6 ハロアルキル基、C 6～10 ハロアリール基、C 1～6 ハロアルコキシ基、アミノ基（NH₂で表される基）、C 1～6 アルキル置換アミノ基、C 6～10 アリールアミノ基、C 1～7 アシルアミノ基、C 1～6 アルコキシカルボニルアミノ基、C 1～6 アルキルチオ基、C 6～10 アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、C 7～11 アラルキルチオ基、C 1～6 アルキルスルフィニル基、C 6～10 アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、C 7～11 アラルキルスルフィニル基、C 1～6 アルキルスルホニル基、C 6～10 アリールスルホニル基、ヘテロシクリルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

[0038] 式〔a 2〕中、q は 0～4 いずれかの整数を示す。

[0039] 式〔a 2〕中、* は B との結合位置を示す。

[0040] 上記 R¹ 及び R² において、

「C 1～6 アルキル基」としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。

「C 3～8シクロアルキル基」としては、単環又は多環のアルキル基であり、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、ビスシクロオクチル基、ビスシクロヘプチル基などが挙げられる。

「C 6～10アリール基」は、単環又は多環のアリール基を意味する。ここで、多環アリール基の場合は、完全不飽和に加え、部分飽和の基も包含する。例えばフェニル基、ナフチル基、アズレニル基、インデニル基、インダニル基、テトラリニル基などが挙げられる。

「3～6員ヘテロシクリル基」としては、後述する式〔III〕のBに例示するものと同様の基が挙げられる。

「C 1～6アルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などが挙げられる。

「C 6～10アリールオキシ基」としては、フェノキシ基、1-ナフトキシ基などが挙げられる。

「ハロゲノ基」としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などが挙げられる。

「C 1～6ハロアルキル基」としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基又は1-クロロブチル基、6-フルオロヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基などが挙げられる。

「C 6～10ハロアリール基」としては、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニル、3, 5-ジクロロフェニルなどが挙げられる。

「C 1～6ハロアルコキシ基」としては、クロロメトキシ基、ブロモメトキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基などが挙げられる。

「C 1～6アルキル置換アミノ基」としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ

基などのモノアルキルアミノ基；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-*n*-ブチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基などのジアルキルアミノ基が挙げられる。

「C6～10アリールアミノ基」としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

「C1～7アシルアミノ基」としては、アセチルアミノ基、ジアセチルアミノ基などが挙げられる。

「C1～6アルコキシカルボニルアミノ基」としては、メトキシカルボニルアミノ基、ジメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。

「C1～6アルキルチオ基」としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*t*-ブチルチオ基、1-エチルプロピルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基などが挙げられる。

「C6～10アリールチオ基」としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基などが挙げられる。

「ヘテロアリールチオ基」としては、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピロリルチオ基、ピリジニルチオ基、ピラジニルチオ基、ピリジニルチオ基などが挙げられる。

「C7～11アラルキルチオ基」としては、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基、ナフチルメチルチオ基などが挙げられる。

「C1～6アルキルスルフィニル基」としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*t*-ブチルスルフィニル基などが挙げられる。

「C6～10アリールスルフィニル基」としては、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基などが挙げられる。

「ヘテロアリールスルフィニル基」としては、フリルスルフィニル基、チエニルスルフェニル基、ピロリルスルフェニル基、ピリジニルスルフェニル基、ピラジニルスルフェニル基、ピリジニルスルフェニル基などが挙げられる。

「C7～11アラルキルスルフィニル基」としては、ベンジルスルフェニ

ル基、フェネチルスルフェニル基、ナフチルメチルスルフェニル基などが挙げられる。

「C 1～6 アルキルスルホニル基」としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-ブチルスルホニル基などが挙げられる。

「C 6～10 アリールスルホニル基」としては、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基などが挙げられる。

「ヘテロシクリルスルホニル基」としては、アジリジニルスルホニル基、エポキシスルホニル基、ピロリルフルホニル基、フリルスルホニル基、チエニルスルホニル基などが挙げられる。

[0041] 式〔III〕中、Bは、置換若しくは無置換のヘテロシクリル基を示す。ただし、前記置換若しくは無置換のヘテロシクリル基は、Aと結合する環構成原子に隣接する原子の少なくとも1つが、ヘテロ原子又はカルベン炭素である。

[0042] 上記の「ヘテロシクリル基」とは、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1～4個のヘテロ原子を環の構成原子として含むものである。ヘテロシクリル基は、単環及び多環のいずれであってもよい。多環ヘテロシクリル基は、少なくとも一つの環がヘテロ環であれば、残りの環が飽和脂環、不飽和脂環又は芳香環のいずれであってもよい。「ヘテロシクリル基」としては、3～6員飽和ヘテロシクリル基、5～6員ヘテロアリール基、5～6員部分不飽和ヘテロシクリル基、9～10員ヘテロアリール基などを挙げることができる。

[0043] 3～6員飽和ヘテロシクリル基としては、アジリジニル基、エポキシ基、ピロリジニル基、テトラヒドロフラニル基、チアゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ジオキサニル基、ジオキサニル基などを挙げることができる。

[0044] 5員ヘテロアリール基としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チア

ジアゾリル基、テトラゾリル基などを挙げることができる。

6員ヘテロアリール基としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダニル基、トリアジニル基などを挙げることができる。

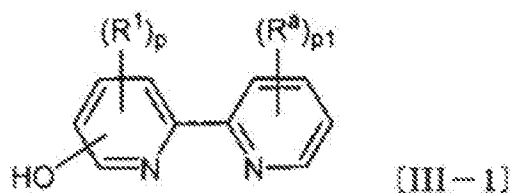
[0045] 5～6員部分不飽和ヘテロシクリル基としては、2，3－ジヒドロピロリル基、2，3－ジヒドロピリジニル基、2，3－ジヒドロチアゾリル基、2，3－ジヒドロフラニル基、イミダゾリニル基などを挙げることができる。

[0046] 9～10員ヘテロアリール基は、ベンゼン環を有する二環式ヘテロシクリル基であり、インドリル基、キノリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリニル基などを挙げることができる。

[0047] ヘテロシクリル基の置換基としては、C1～6アルキル基、C3～8シクロアルキル基、C6～10アリール基、3～6員ヘテロシクリル基、ヒドロキシル基、C1～6アルコキシ基、C6～10アリールオキシ基、カルボキシル基、ハロゲノ基、C1～6ハロアルキル基、C6～10ハロアリール基、C1～6ハロアルコキシ基、アミノ基（ NH_2 で表される基）、C1～6アルキル置換アミノ基、C6～10アリールアミノ基、C1～7アシルアミノ基、C1～6アルコキシカルボニルアミノ基、C1～6アルキルチオ基、C6～10アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、C7～11アラルキルチオ基、C1～6アルキルスルフィニル基、C6～10アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、C7～11アラルキルスルフィニル基、C1～6アルキルスルホニル基、C6～10アリールスルホニル基、ヘテロシクリルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

[0048] 式〔III〕で表される化合物としては、具体的に、式〔III－1〕～式〔III－8〕で表される化合物を挙げることができる。

[0049] [化8]



[0050] 式〔III-1〕中、 R^1 、 R^a はそれぞれ独立に置換基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、 p_1 は0～4いずれかの整数を示す。 R^1 、 R^a における置換基は、式〔a1〕中の R^1 と同じものを挙げることができる。

[0051] [化9]



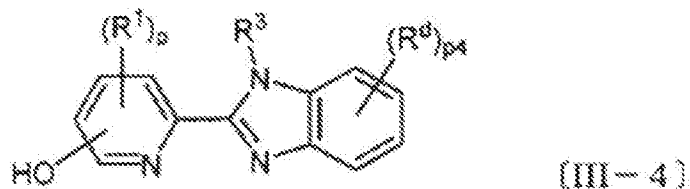
[0052] 式〔III-2〕中、 R^1 、 R^b はそれぞれ独立に置換基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、 p_2 は0～3いずれかの整数を示す。 R^1 、 R^b における置換基は、式〔a1〕中の R^1 と同じものを挙げることができる。

[0053] [化10]



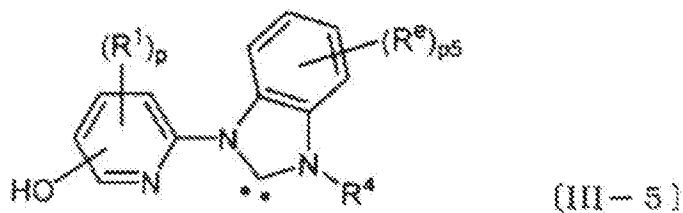
[0054] 式〔III-3〕中、 R^1 、 R^c はそれぞれ独立に置換基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、 p_3 は0～3いずれかの整数を示す。 R^1 、 R^c における置換基は、式〔a1〕中の R^1 と同じものを挙げることができる。

[0055] [化11]



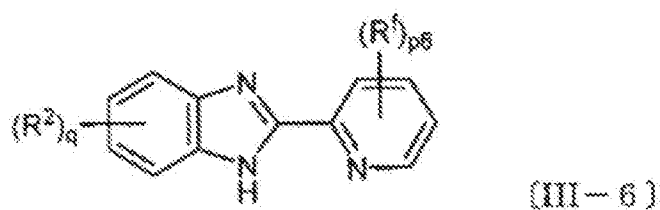
[0056] 式〔III-4〕中、 R^1 、 R^d はそれぞれ独立に置換基を示し、 R^3 は、C1～6アルキル基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、 p_4 は0～4いずれかの整数を示す。 R^1 、 R^d における置換基は、式〔a1〕中の R^1 と同じものを挙げることができる。

[0057] [化12]



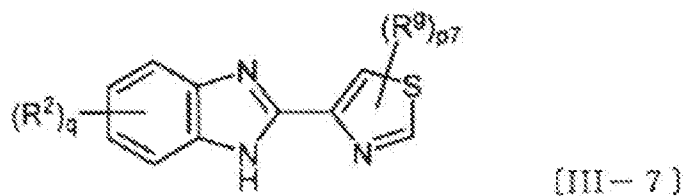
[0058] 式〔III-5〕中、 R^1 、 R^5 はそれぞれ独立に置換基を示し、 R^4 は、C1～6アルキル基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、 p_5 は0～4いずれかの整数を示す。 R^1 、 R^5 における置換基は、式〔a1〕中の R^1 と同じものを挙げることができる。

[0059] [化13]



[0060] 式〔III-6〕中、 R^2 、 R^6 はそれぞれ独立に置換基を示し、 q は0～4いずれかの整数を示し、 p_6 は0～4いずれかの整数を示す。 R^2 、 R^6 における置換基は、式〔a2〕中の R^2 と同じものを挙げることができる。

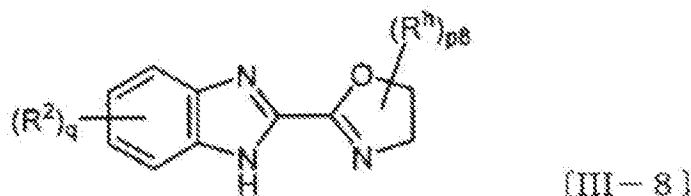
[0061] [化14]



[0062] 式〔III-7〕中、 R^2 、 R^7 はそれぞれ独立に置換基を示し、 q は0～4いずれかの整数を示し、 p_7 は0～2いずれかの整数を示す。 R^2 、 R^7 における置換基は、式〔a2〕中の R^2 と同じものを挙げることができる。

[0063]

[化15]



[0064] 式〔III－8〕中、 R^2 、 R^8 はそれぞれ独立に置換基を示し、 q は0～4いずれかの整数を示し、 p_8 は0～4いずれかの整数を示す。 R^2 、 R^8 おける置換基は、式〔a 2〕中の R^2 と同じものを挙げることができる。

[0065] (ルテニウム錯体の調製方法)

本発明のルテニウム錯体は、有機溶媒中で、式〔I〕及び式〔II〕で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、式〔III〕で表される化合物とを混合し、反応させることにより、調製することができる。

[0066] 反応に用いる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロメタン、四塩化炭素、1，2－ジクロロエタンなどのハロゲン炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1，2－ジメトキシエタン、1，4－ジオキサンなどのエーテル類；メタノール、エタノール、*n*－プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類；*N*，*N*－ジメチルホルムアミド（DMF）、*N*，*N*－ジメチルアセタミド、1，3－ジメチルイミダゾリジン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、*N*－メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMP T）などのアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルホキシド（DMSO）などを挙げるすることができる。これらの溶媒は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0067] 溶媒の使用量は、反応物質1 gに対して、好ましくは1～100 ml、より好ましくは5～30 mlである。

[0068] 反応時の温度は、通常、室温～反応溶媒の沸点、好ましくは25～100

℃である。反応に掛ける時間は、反応スケールによっても異なるが、通常、0.1～48時間、好ましくは0.1～18時間である。

[0069] 反応完了後、ルテニウム錯体を含む溶液をそのまま還元反応用の触媒などとして使用してもよいし、ルテニウム錯体を含む溶液から公知の方法でルテニウム錯体を単離し、それを還元反応用の触媒などとして使用してもよい。

[0070] 式〔III〕で表される化合物の使用量は、式〔I〕及び式〔II〕で表される化合物1モルに対して、好ましくは0.5～5モル、より好ましくは1.0～1.5モルである。

[0071] (還元方法)

本発明の方法は、式〔I〕で表される化合物及び式〔II〕で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、式〔III〕で表される化合物とから調製されるルテニウム錯体を用いて、水素供与体及び塩基の存在下で、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、アミド類を還元する方法である。

[0072] 水素供与体としては、水素ガス、イソプロパノール、ギ酸、ギ酸塩などを挙げることができる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも水素ガスが好ましい。

[0073] 塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシドなどのアルコキシド、アンモニア、C3～C30の有機アミン類などの塩基を挙げることができる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

C3～C30の有機アミン類としては具体的にはトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、イソプロピルジメチルアミン、トリメチルアミン、n-トリオクチルアミン、i s o-トリオクチルアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタンなどが挙げられる。

使用する塩基の量は、特に限定されないが、ルテニウム錯体1モルに対し

て、1モル以上となる量である。

[0074] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどを挙げることができる。

[0075] アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどを挙げることができる。

[0076] エステル類としては、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、3-フェニルプロピオン酸メチル、シクロプロパンカルボン酸メチル、フタリドなどを挙げることができる。

[0077] アミド類としては、N-メチルアセトアニリド、1-フェニル-2-ピロリドンなどを挙げることができる。

[0078] 還元反応に用いられる溶媒として、水；メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールなどのアルコール系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチル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、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒などを用いることができる。ギ酸及び／又はギ酸塩を水素供与体として用いる場合は、ギ酸及び／又はギ酸塩が溶媒の役割を兼ねるので、前記の溶媒を用いてもよいし、用いなくてもよい。これら溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0079] ルテニウム錯体の使用量は、錯体中のルテニウムが、基質1モルに対して、好ましくは0.001～100ミリモル、より好ましくは0.06～20ミリモルとなる量である。

[0080] 水素供与体の使用量は、基質中の還元対象となる官能基1モルに対して、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上、さらに好ましくは10モル以上、よりさらに好ましくは20モル以上である。

[0081] 還元反応時の温度は、好ましくは-20～150℃、より好ましくは0～100℃の範囲などから選択することができる。

[0082] 還元反応に掛ける時間は、触媒の使用量によって異なるが、好ましくは0

、 1 ～ 1 0 0 時間、より好ましくは 0. 1 ～ 1 0 時間である。

[0083] 反応完了後、蒸留、抽出、クロマトグラフィー、再結晶などの一般的操作により、生成物を分離、精製することができる。

[0084] 次に、実施例を示し、本発明をより詳しく説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0085] 合成例 1

シュレンク管にテトラヒドロフラン 2 m l と、2-（2-ピリジル）ベンズイミダゾール（下記化合物（1））4 0 m g（0. 2 m m o l）を加え、脱気した後、反応容器内をアルゴン置換した。そこに、クロロ（1, 5-シクロオクタジエン）（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム(II) 7 6 m g（0. 2 m m o l）を加え、5 分間還流した。溶液を濃縮後、乾固することによりルテニウム錯体 1 を調製した。

[0086] 合成例 2 ～ 合成例 8

化合物（1）の代わりに下記化合物（2）～（8）を用いること以外は、合成例 1 と同様にして、ルテニウム錯体 2 ～ルテニウム錯体 8 を調製した。

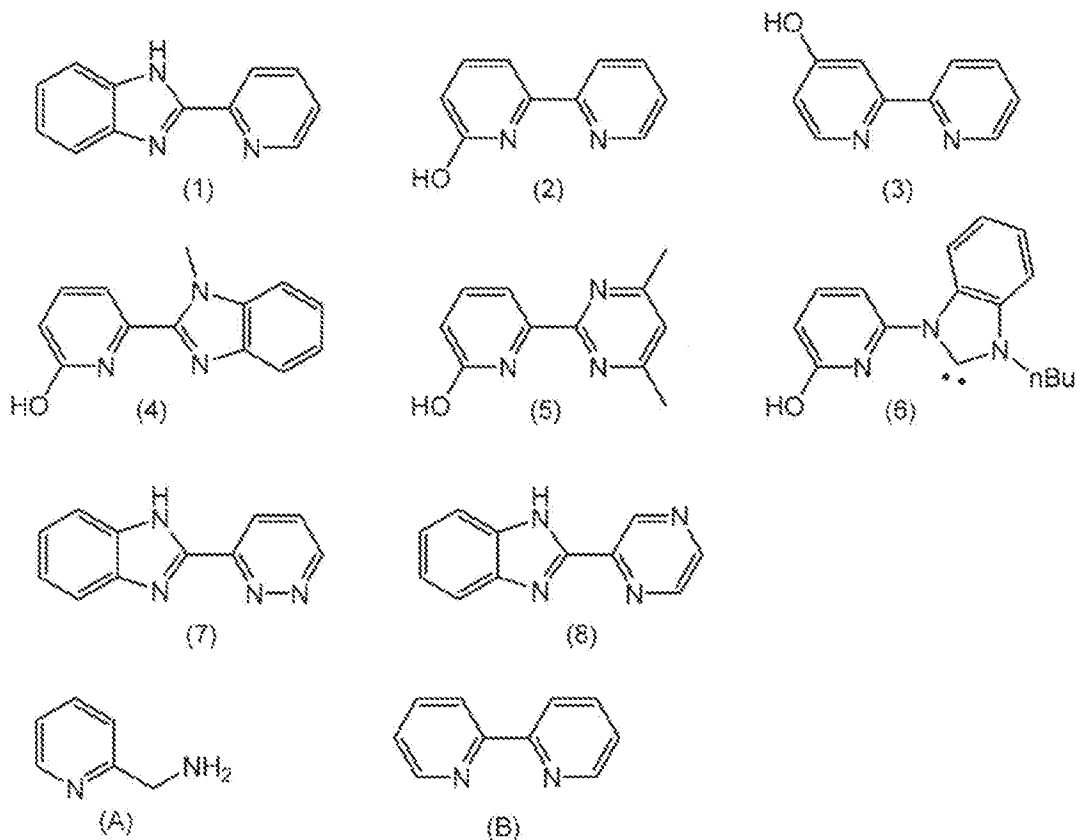
[0087] 比較合成例 1、2

化合物（1）の代わりに下記化合物（A）を用いること以外は、合成例 1 と同様にして、ルテニウム錯体 A を調製した。

同様に下記化合物（B）を用いることで、ルテニウム錯体 B を調製した。

[0088]

[化16]



[0089] 実施例1 (アセトフェノンの水素化)

ガラスオートクレーブにルテニウム錯体1を5mg (0.01mmol) とカリウムt-ブトキシド11mg (0.1mmol) を加え、アルゴン置換した。アセトフェノン1.20g (10mmol) をイソプロパノール5ml に溶解し、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにアセトフェノン溶液を移送し、0.9MPaの水素雰囲気下、室温で1時間攪拌した。残圧を解放後、GC分析(FID)を行った。相対面積比98.9%にて1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0090] 実施例2 (アセトフェノンの水素化)

ルテニウム錯体1の代わりにルテニウム錯体4を用いること以外は、実施例1と同様にしてアセトフェノンの水素化反応を行った。相対面積比99.6%にて1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0091] 実施例3 (アセトフェノンの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 5 を用いること以外は、実施例 1 と同様にしてアセトフェノンの水素化反応を行った。相対面積比 96.3%にて 1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0092] 実施例 4 (アセトフェノンの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 6 を用いること以外は、実施例 1 と同様にしてアセトフェノンの水素化反応を行った。相対面積比 99.7%にて 1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0093] 実施例 5 (アセトフェノンの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 3 を用いること以外は、実施例 1 と同様にしてアセトフェノンの水素化反応を行った。相対面積比 98.6%にて 1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0094] 実施例 6 (安息香酸メチルの水素化)

金属オートクレーブにルテニウム錯体 1 を 5 mg (0.01 mmol) 加えた後、反応系内をアルゴン置換した。安息香酸メチル 2.72 g (20 mmol) をテトラヒドロフラン 7.5 ml に溶解し、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにエステル溶液を移送し、続いて 1 M カリウム t-ブトキシド/テトラヒドロフラン溶液 1 ml を加えた。5 MPa の水素雰囲気下、80℃で 3 時間攪拌した。冷却後、HPLC 分析を行った。ベンジルアルコールが、相対面積比 95.6% (定量分析収率 92.4%) で生成した。その他に、安息香酸メチルが、相対面積比 1.7%、安息香酸ベンジルが相対面積比 0.3% で存在していた。

[0095] 実施例 7 (安息香酸メチルの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 3 を用いること以外は、実施例 6 と同様にして安息香酸メチルの水素化反応を行った。ベンジルアルコールが、相対面積比 77.1% で生成した。その他に、安息香酸メチルが相対面積比 15.4%、安息香酸ベンジルが相対面積比 5.7% で存在していた。

[0096] 比較例 1 (安息香酸メチルの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 A を用いること以外は、実施例 6 と同様にして安息香酸メチルの水素化反応を行った。ベンジルアルコールが、相対面積比 39.7% で生成した。その他に、安息香酸メチルが相対面積比 54.0%、安息香酸ベンジルが相対面積比 4.5% で存在していた。

[0097] 比較例 2 (アセトフェノンの水素化)

ガラスオートクレーブにルテニウム錯体 B を 10 mg (0.02 mmol) とカリウム *t*-ブトキシド 22 mg (0.2 mmol) を加え、アルゴン置換した。アセトフェノン 1.20 g (10 mmol) をイソプロパノール 5 ml に溶解し、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにアセトフェノン溶液を移送し、0.9 MPa の水素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌した。残圧を解放後、GC 分析 (FID) を行った。相対面積比 2.3% にて 1-フェニルエタン-1-オールが得られた。

[0098] 実施例 8 (フタリドの水素化)

金属オートクレーブにフタリド 2.68 g (20 mmol) 及びルテニウム錯体 2 を 4 mg (0.01 mmol) 入れ、アルゴン置換した。そこに脱気したテトラヒドロフラン 10 ml とカリウム *t*-ブトキシド/テトラヒドロフラン溶液 (1 M) 1 ml (5 mol%) を加え、5 MPa の水素雰囲気下、80℃ で 5 時間攪拌した。冷却後、酢酸で中和して反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、1,2-ベンゼンジメタノールを 2.47 g (収率 89%) 得た。

[0099] 実施例 9 (フタリドの水素化)

金属オートクレーブにフタリド 2.68 g (20 mmol) 及びルテニウム錯体 3 を 4 mg (0.01 mmol) 入れ、アルゴン置換した。そこに脱気したテトラヒドロフラン 10 ml とカリウム *t*-ブトキシド/テトラヒドロフラン溶液 (1 M) 1 ml (5 mol%) を加え、5 MPa の水素雰囲気下、80℃ で 5 時間攪拌した。冷却後、酢酸で中和して反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、1,2-ベンゼン

ジメタノールを2.30g（収率83%）得た。

[0100] 実施例10（フタリドの水素化）

金属オートクレーブにフタリド2.68g（20mmol）及びルテニウム錯体1を5mg（0.01mmol）を入れ、アルゴン置換した。そこに脱気したテトラヒドロフラン10mlとカリウムt-ブトキシド／テトラヒドロフラン溶液（1M）1ml（5mol%）を加え、5MPaの水素雰囲気下、80℃で5時間攪拌した。冷却後、酢酸で中和して反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、1,2-ベンゼンジメタノールを2.47g（収率89%）得た。

[0101] 実施例11（安息香酸イソプロピルの水素化）

金属オートクレーブにルテニウム錯体1を5mg（0.01mmol）を加え、アルゴン置換した。安息香酸イソプロピル3.28g（20mmol）をテトラヒドロフラン7.5mlに溶解し、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにエステル溶液を移送し、続いて1Mカリウムt-ブトキシド／テトラヒドロフラン溶液1mlを加えた。5MPaの水素雰囲気下、80℃で1.5時間攪拌した。冷却後、反応液をサンプリングしてHPLC分析（UV波長210nm）を行い、相対面積比91.2%（定量分析収率87.8%）でベンジルアルコールを得た。

[0102] 実施例12（3-フェニルプロピオン酸メチルの水素化）

金属オートクレーブにルテニウム錯体1を5mg（0.01mmol）入れ、アルゴン置換した。シュレンクチューブ中、3-フェニルプロピオン酸メチル1.64g（10mmol）をテトラヒドロフラン10mlに加え、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにエステル溶液を移送し、続いてカリウムt-ブトキシド／テトラヒドロフラン溶液（1M）0.5ml（5mol%）を加えた。5MPaの水素雰囲気下、80℃で5時間攪拌した。冷却後、酢酸で中和した後、反応液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、3-フェニルプロパノールを1.15g（収率84%）得た。

[0103] 実施例 1 3 (シクロプロパンカルボン酸メチルの水素化)

金属オートクレーブにルテニウム錯体 1 を 5 mg (0.01 mmol) に加え、アルゴン置換した。シクロプロパンカルボン酸メチル 1.00 g (10 mmol) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにエステル溶液を移送し、続いて 1 M カリウム *t*-ブトキシド/テトラヒドロフラン溶液 0.5 ml を加えた。5 MPa の水素雰囲気下、80℃で 5 時間攪拌した。冷却後、反応液をサンプリングして GC 分析 (FID) を行い、相対面積比 80.1% でシクロプロピルメタノールを得た。その他はシクロプロパンカルボン酸メチル 9.8%、シクロプロパンカルボン酸シクロプロピルメチル 7.9% であった。

[0104] 実施例 1 4 (1-フェニル-2-ピロリドンの水素化)

金属オートクレーブにルテニウム錯体 1 を 5 mg (0.01 mmol) を入れ、アルゴン置換した。シュレンクチューブ中、1-フェニル-2-ピロリドン 1.61 g (10 mmol) をテトラヒドロフラン 10 ml に加え、脱気した後、アルゴン置換した。オートクレーブにラクタム溶液を移送し、続いてカリウム *t*-ブトキシド/テトラヒドロフラン溶液 (1 M) 0.5 ml (5 mol%) を加えた。5 MPa の水素雰囲気下、80℃で 5 時間攪拌した。冷却後、塩化アンモニウム水溶液を加えてトルエンにて抽出した後、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸マグネシウム乾燥し、濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することで、4-(フェニルアミノ)ブタノールを 1.24 g (収率 75%) を得た。

[0105] 実施例 1 5 (安息香酸メチルの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 7 を用いること以外は、実施例 6 と同様にして安息香酸メチルの水素化反応を行った。ベンジルアルコールが、相対面積比 80% で生成した。その他に、安息香酸メチルが相対面積比 7.7%、安息香酸ベンジルが相対面積比 5.6% で存在していた。

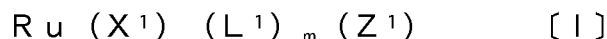
[0106] 実施例 1 6 (安息香酸メチルの水素化)

ルテニウム錯体 1 の代わりにルテニウム錯体 8 を用いること以外は、実施

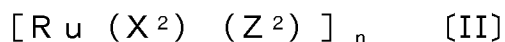
例6と同様にして安息香酸メチルの水素化反応を行った。ベンジルアルコールが、相対面積比63.9%で生成した。その他に、安息香酸メチルが相対面積比21.9%、安息香酸ベンジルが相対面積比12.2%で存在していた。

請求の範囲

[請求項1] 式〔I〕



(式〔I〕中、 X^1 は、アニオン性基を示し、 Z^1 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 L^1 は、中性の配位子を示し、 m は、 L^1 が単座配位子の場合は2又は3を示し、 L^1 が二座配位子の場合は1を示す。)で表される化合物、及び式〔II〕



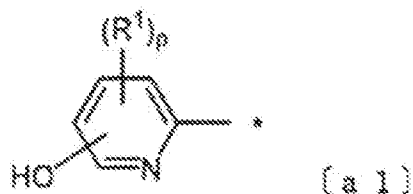
(式〔II〕中、 X^2 は、アニオン性基を示し、 Z^2 は、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を示し、 n は、2～4の整数を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種と、

式〔III〕



(式〔III〕中、 A と B は単結合で結合する。 A は、式〔a1〕

[化1]



(式〔a1〕中、 R^1 は置換基を示し、 p は0～3いずれかの整数を示し、*は B との結合位置を示す。)

又は、式〔a2〕

[化2]



(式〔a2〕中、 R^2 は置換基を示し、 q は0～4いずれかの整数を

示し、*はBとの結合位置を示す。)を示し、Bは、置換若しくは無置換のヘテロシクリル基を示す。ただし、前記置換若しくは無置換のヘテロシクリル基は、Aと結合する環構成原子に隣接する原子の少なくとも1つが、ヘテロ原子又はカルベン炭素である。)で表される化合物とから調製されるルテニウム錯体を用いて、水素供与体及び塩基の存在下で、ケトン類、アルデヒド類、エステル類又はアミド類を還元する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C29/145 (2006.01) i, B01J31/22 (2006.01) i, C07C29/149 (2006.01) i, C07C31/133 (2006.01) i, C07C33/20 (2006.01) i, C07C33/22 (2006.01) i, C07C33/26 (2006.01) i, C07C213/02 (2006.01) i, C07C215/68 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C29/145, B01J31/22, C07C29/149, C07C31/133, C07C33/20, C07C33/22, C07C33/26, C07C213/02, C07C215/68

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-217632 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 05 August 2004, claims 2, 4, 6, 8, examples 12, 13 (Family: none)	1
A	Organometallics, 2008, vol. 27, no. 10, pp. 2176-2178, p. 2176, right column, l. 13 to p. 2177, left column, l. 18, p. 2178, left column, ll. 4-16	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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 26.03.2018	Date of mailing of the international search report 03.04.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Journal of Medicinal Chemistry, 2009, vol. 52, no. 6, pp. 1602-1611, supporting information, fig. S1(D3)	1
A	Organometallics, 2007, vol. 26, no. 9, pp. 2141-2143, p. 2143, right column, ll. 1-23, fig. 1, table 1	1
A	Polyhedron, 2007, vol. 26, no. 14, pp. 3638-3644, p. 3639, right column, ll. 16-24, p. 3640, right column, ll. 16-28, fig. 2	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C29/145(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07C29/149(2006.01)i, C07C31/133(2006.01)i, C07C33/20(2006.01)i, C07C33/22(2006.01)i, C07C33/26(2006.01)i, C07C213/02(2006.01)i, C07C215/68(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. C07C29/145, B01J31/22, C07C29/149, C07C31/133, C07C33/20, C07C33/22, C07C33/26, C07C213/02, C07C215/68

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAplus/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
A	JP 2004-217632 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004.08.05, 請求項2、4、6、8、実施例12、13 (ファミリーなし)	1
A	Organometallics, 2008, Vol.27, No.10, P.2176-2178, 第2176頁右欄第13行-第2177頁左欄第18行、第2178頁左欄第4-16行	1

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

26.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

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)

斉藤 貴子

4H

4509

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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	Journal of Medicinal Chemistry, 2009, Vol. 52, No. 6, P. 1602-1611, Supporting Information 図 S 1 (D 3)	1
A	Organometallics, 2007, Vol. 26, No. 9, P. 2141-2143, 第 2 1 4 3 頁右欄第 1 - 2 3 行、図 1、表 1	1
A	Polyhedron, 2007, Vol. 26, No. 14, P. 3638-3644, 第 3 6 3 9 頁右欄第 1 6 - 2 4 行、第 3 6 4 0 頁右欄第 1 6 - 2 8 行、図 2	1