

【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2区分

【発行日】平成26年2月20日(2014.2.20)

【公表番号】特表2013-516417(P2013-516417A)

【公表日】平成25年5月13日(2013.5.13)

【年通号数】公開・登録公報2013-023

【出願番号】特願2012-547252(P2012-547252)

【国際特許分類】

C 0 7 F 9/50 (2006.01)

C 0 7 F 9/6533 (2006.01)

C 0 7 F 9/6539 (2006.01)

C 0 7 C 11/02 (2006.01)

C 0 7 C 11/107 (2006.01)

C 0 7 C 2/24 (2006.01)

C 0 7 C 2/32 (2006.01)

B 0 1 J 31/24 (2006.01)

C 0 7 F 11/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/04 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 9/50 C S P

C 0 7 F 9/6533

C 0 7 F 9/6539

C 0 7 C 11/02

C 0 7 C 11/107

C 0 7 C 2/24

C 0 7 C 2/32

B 0 1 J 31/24 Z

C 0 7 F 11/00 A

C 0 7 F 15/04

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年12月26日(2013.12.26)

【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

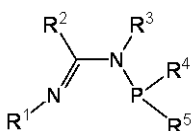
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



[ 式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、又は  $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基であり、  
 $R^2$  は、本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$R^3$  は、水素であり、また、

$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択される。] を有することを特徴とする  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

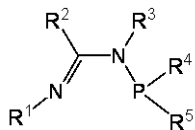
【請求項 2】

a) 金属アミジナートを形成することができる条件下で金属アミドをニトリルと接触させるステップ；および

b)  $N^2$  - ホスフィニルアミジン基を含む化合物を形成することができる条件下でホスフィンハライドを金属アミジナートと接触させるステップを含む、

式：

【化 2】



[ 式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、又は  $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基であり、  
 $R^2$  は、本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

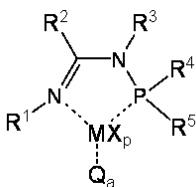
$R^3$  は、水素であり、また、

$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択される。] を有することを特徴とする請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物を調製する方法。

【請求項 3】

式：

【化 3】



[ 式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、又は  $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基であり、  
 $R^2$  は、本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$R^3$  は、水素であり、

$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$MX_p$  は、M が遷移金属であり、X がモノ陰イオンであり、かつ p が 2 から 6 までの範囲である金属塩を表し、

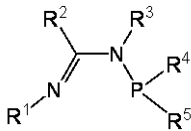
Q は、中性配位子であり、また、

a は 0 から 6 までの範囲である。] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物の金属塩錯体。

【請求項 4】

a) 式：

【化 4】



[式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、又は  $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基であり、

$R^2$  は、本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$R^3$  は、水素であり、また、

$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択される。] を有することを特徴とする  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物と遷移金属塩を接触させるステップ

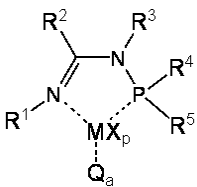
；および

b)  $N^2$  - ホスフィニルアミジン金属塩錯体を形成するステップ

を含む、

式：

【化 5】



[式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、又は  $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基であり、

$R^2$  は、本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$R^3$  は、水素であり、

$R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる  $C_1 \sim C_{30}$  オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、

$M X_p$  は、M が遷移金属であり、X がモノ陰イオンであり、かつ p が 2 から 6 までの範囲である金属塩を表し、

Q は、中性配位子であり、また、

a は 0 から 6 までの範囲である。】を有することを特徴とする請求項 3 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン金属塩錯体を調製する方法。

【請求項 5】

$R^1$  がフェニル基または置換フェニル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 6】

$R^1$  がフェニル基、2 - 置換フェニル基、4 - 置換フェニル基、2, 4 - 二置換フェニル基、2, 6 - 二置換フェニル基、3, 5 - 二置換フェニル基、または 2, 4, 6 - 三置換フェニル基である請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 7】

$R^1$  の置換フェニル基の各置換基が、独立してハライド、 $C_1 \sim C_5$  アルキル基、または  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 8】

$R^1$  が、フェニル基、2 - メチルフェニル基、2 - エチルフェニル基、2 - イソプロピルフェニル基、2 - tert - ブチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、4 - イソプロピルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2, 6 - ジイソプロピルフェニル基、2 - メチル - 6 - イソプロピルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、または 2, 6 - ジメチル - 4 - tert - ブチルフェニル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 9】

$R^2$  が、 $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_{15}$  脂肪族複素環基、 $C_3 \sim C_{15}$  置換脂肪族複素環基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$  アラルキル基、 $C_7 \sim C_{20}$  置換アラルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$  ヘテロアリール基、または  $C_3 \sim C_{20}$  置換ヘテロアリール基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 10】

$R^2$  が、フェニル基または  $C_6 \sim C_{20}$  置換フェニル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 11】

$R^2$  が、ベンジル基、 $C_6 \sim C_{20}$  置換ベンジル基、エチルフェニル基、または  $C_6 \sim C_{20}$  置換エチルフェニル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 12】

$R^4$  および  $R^5$  が、独立して  $C_1 \sim C_{15}$  アルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$  置換シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_{15}$  脂肪族複素環基、 $C_3 \sim C_{15}$  置換脂肪族複素環基、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{20}$  置換アリール基、 $C_3 \sim C_{20}$  ヘテロアリール基、または  $C_3 \sim C_{20}$  置換ヘテロアリール基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 13】

$R^4$  および  $R^5$  が、独立してメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、またはネオペンチル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 14】

$R^4$  および  $R^5$  が、それぞれ独立してシクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロヘキシル基、または置換シクロヘキシル基である、請求項 1 に記載の  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物。

ルアミジン化合物。

【請求項 15】

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が、独立してフェニル基または置換フェニル基である、請求項 1 に記載の N<sup>2</sup> - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 16】

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が、独立してフェニル基、2 - 置換フェニル基、4 - 置換フェニル基、2, 4 - 二置換フェニル基、2, 6 - 二置換フェニル基、3, 5 - 二置換フェニル基、または 2, 4, 6 - 三置換フェニル基である、請求項 1 に記載の N<sup>2</sup> - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 17】

R<sup>1</sup> が、フェニル基または置換フェニル基、であり、R<sup>2</sup> が、C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリール基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> アラルキル基、または C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アラルキル基であり、R<sup>3</sup> が水素であり、また、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が、独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> の置換シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリール基、または C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> の置換アリール基である、請求項 1 に記載の N<sup>2</sup> - ホスフィニルアミジン化合物。

【請求項 18】

ステップ a) の金属アミジナートが、プロトン性化合物で中和され、ステップ b) に先立って非金属アミジン化合物を形成する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 19】

非金属アミジン化合物が、単離され、場合によって、精製され、次いで、金属アルキル化合物と接触されて、金属アミジナートを形成する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

ステップ a) の金属アミジナートが非金属アミジン化合物を形成せずに、ホスフィンハライドと接触される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 21】

N<sup>2</sup> - ホスフィニルアミジン基を含む化合物が単離され、場合によって、精製される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 22】

金属アミドが、アミンおよび 1 族または 2 族金属アルキルを接触させることにより形成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 23】

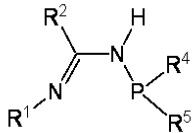
金属アミドが、構造 MA 1 を有し、ニトリルが、構造 N 1 を有し、ホスフィンハライドが構造 PH 1 を有し、

【化 6】



また、N<sup>2</sup> - ホスフィニルアミジン基を含む化合物が、式：

## 【化 7】



[ 式中、

X は、フルオロ、クロロ、プロモ、およびヨードから選択され、

M<sup>A</sup> は、1 族または 2 族金属であり、

R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリール基、又は C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アリール基であり、

R<sup>2</sup> は、本質的に不活性官能基からなる C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択され、また、

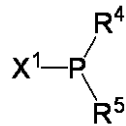
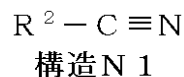
R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して本質的に不活性官能基からなる C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> オルガニル基であって、その不活性官能基は、ハロ、ニトロ、ヒドロカルボキシ基、スルフィジル基、ヒドロカルビル基、及びこれらの組合わせからなる群より選択される。]

を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 24】

金属アミドが、構造 MA 1 を有し、ニトリルが、構造 N 1 を有し、ホスフィンハライドが、構造 PH 1 を有し、

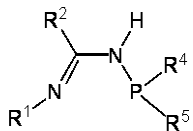
## 【化 8】



構造 PH 1

また、N<sup>2</sup>-ホスフィニルアミジン基を含む化合物が、式：

## 【化 9】



[ 式中、

M<sup>A</sup> は、1 族または 2 族金属であり、

X は、フルオロ、クロロ、プロモ、およびヨードから選択され、

R<sup>1</sup> は、フェニル基または置換フェニル基であり、

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリール基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アリール基、C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> アラルキル基、または C<sub>7</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アラルキル基であり、

R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>15</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリール基、または C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 置換アリール基である。]

を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 25】

金属塩が、3 ~ 10 族遷移金属を含む、請求項 3 に記載の金属塩錯体。

## 【請求項 26】

金属塩の金属が + 2 または + 3 の酸化状態にある、請求項 3 に記載の金属塩錯体。

## 【請求項 27】

金属塩がクロムを含む、請求項 3 に記載の金属塩錯体。

## 【請求項 28】

金属塩が、カルボン酸クロム ( I I I )、クロム ( I I I ) - ジケトナート、またはハロゲン化クロム ( I I I ) である、請求項 3 に記載の金属塩錯体。

## 【請求項 29】

金属塩が塩化クロム ( I I I ) である、請求項 3 に記載の金属塩錯体。

## 【請求項 30】

遷移金属塩および  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物が、遷移金属塩対  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物の、少なくとも 0 . 9 : 1 の当量比で接触される、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 31】

遷移金属塩および  $N^2$  - ホスフィニルアミジン化合物が、溶媒中で接触される、請求項 4 に記載の方法。