

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5753073号  
(P5753073)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月29日 (2015. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 5/02 (2006. 01)  
 C O 7 C 67/307 (2006. 01)  
 C O 7 C 69/76 (2006. 01)  
 C O 7 C 17/20 (2006. 01)  
 C O 7 C 25/13 (2006. 01)

C O 7 F 5/02 C S P C  
 C O 7 F 5/02 D  
 C O 7 C 67/307  
 C O 7 C 69/76 Z  
 C O 7 C 17/20

請求項の数 18 (全 67 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-500257 (P2011-500257)  
 (86) (22) 出願日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)  
 (65) 公表番号 特表2011-515379 (P2011-515379A)  
 (43) 公表日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2009/000290  
 (87) 国際公開番号 W02009/122044  
 (87) 国際公開日 平成21年10月8日 (2009. 10. 8)  
 審査請求日 平成24年3月7日 (2012. 3. 7)  
 (31) 優先権主張番号 0801506  
 (32) 優先日 平成20年3月19日 (2008. 3. 19)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 506369944  
 サントル ナスィオナル ド ラ ルシェ  
 ルシュ スィアンティフィク  
 フランス国 エフ75016 パリ、リュ  
 ミシエル アンジェ、3  
 (73) 特許権者 510252782  
 ユニベルシテ・ド・ピカルディ・ジュール  
 ・ヴェルヌ  
 UNIVERSITE DE PICAR  
 DIE JULES VERNE  
 フランス国エフ80000アミヤン、シュ  
 マン・デュ・ティル  
 Chemin du Thil, F-80  
 000, Amiens, FRANCE

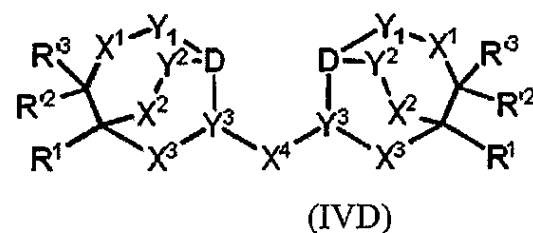
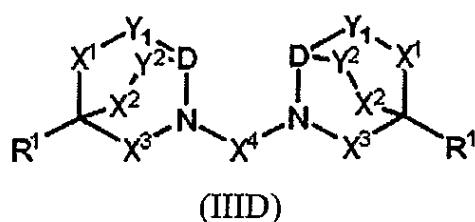
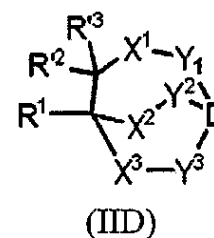
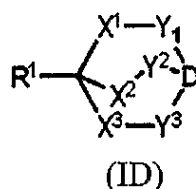
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ素又はアルミニウム錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式の 1 つに相当する多環式錯体。



(ここで、

D はホウ素 B 又はアルミニウム A l を表わし；

$R^1$ は $R$ 、 $R_F$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $C(=O)OR$ 、 $RSO_2$ 又は $R_FSO_2$ を表わし；  
 $-X^1-$ 、 $-X^2-$ 、 $-X^3-$ 及び $X^4$ 基は互いに独立してそれぞれ $>C=O$ 、 $>C=NC\equiv N$ 、 $>C=C(C\equiv N)_2$ 、 $>CR^2R^3$ 又は $>SO_2$ 二価基を表わし；  
 $-Y^1-$ 、 $-Y^2-$ 及び $-Y^3-$ は互いに独立してそれぞれ $-O-$ 、 $>N(C\equiv N)$ 、 $>N(COR_F)$ 、 $>N(SO_2R^4)$ 、 $>NR^4$ 、 $>N(COR^4)$ 又は $>N(SO_2R_F)$ 二価基を表わし；

$R$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに独立してそれぞれ $H$ 、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、オキサアルキル基又はアルケニル基を表わし；

$R^4$ はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、オキサアルキル基、アルケニル基又は $R_FCH_2-$ 基を表わし；

$R_F$ はペルフルオロアルキル基若しくは一部フッ素化アルキル基、又は一部若しくは完全フッ素化フェニル基を表わし；

$R^{1'}$ 及び $R^{13}$ 基はそれぞれ $R$ 又は $F$ を表わし；

複数の $R$ 又は $R_F$ 基が互いに結合してオリゴマー又はポリマーのセグメントを形成することもでき；

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ 基がそれぞれ $CH_2$ 基である場合、 $Y$ 基は $>N(SO_2CF_3)$ 、 $>N(COCF_3)$ 、 $>N(SO_2R)$ 、 $>N(C\equiv N)$ 及び $>NR^4$ （ここで、 $R^4$ は $CN$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $OCCF_3$ から選択される少なくとも1個の電子求引性基を有するアリール若しくはヘテロアリールである）基から選択され、且つ／又は $R^1$ 基は $R_FSO_2-$ 、 $NO_2$ 、 $RSO_2-$ 、 $-CN$ 及び $-C(=O)OR$ から選択され；

$ID$ 及び $IID$ 錯体において $-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ の内の2個の基がそれぞれ $>C=O$ を表わす場合には、3つ目の基は $>CR^2R^3$ 基を表わす。）

#### 【請求項2】

$Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ 基のそれぞれが $O$ を表わすことを特徴とする、請求項1に記載の錯体。

#### 【請求項3】

$Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ 基の少なくとも1つが $NR^4$ を表わすことを特徴とする、請求項1に記載の錯体。

#### 【請求項4】

$R^1$ が $R_FSO_2-$ 、 $NO_2$ 、 $RSO_2-$ 、 $-CN$ 及び $-C(=O)OR$ から選択され、且つ／又は $-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ 及び存在する場合に $-X^4-$ 基の内の少なくとも1つが $>C=O$ 、 $>C=NC\equiv N$ 、 $>C=C(C\equiv N)_2$ 及び $SO_2$ から選択される基を表わし、 $-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ 基の内の1つだけが $SO_2$ であることを特徴とする、請求項2に記載の錯体。

#### 【請求項5】

$-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ 及び存在する場合に $-X^4-$ 基の少なくとも1つが $>C=O$ 、 $>C=NC\equiv N$ 及び $>C=C(C\equiv N)_2$ から選択される基を表わすことを特徴とする、請求項3に記載の錯体。

#### 【請求項6】

$-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ 及び存在する場合に $-X^4-$ 基がそれぞれ $CR^2R^3$ 基を表わすことを特徴とする、請求項1に記載の錯体。

#### 【請求項7】

$Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ 基の少なくとも1つが $N(C\equiv N)$ 、 $>N(COR_F)$ 、 $>N(SO_2R^4)$ 、 $>N(COR^4)$ 、 $>N(SO_2R_F)$ 又は $>NR^4$ 基（ここで、 $R^4$ は $CN$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $OCCF_3$ から選択される少なくとも1個の電子求引性基を有するアリール若しくはヘテロアリールである）から選択され、且つ／又は $R^1$ 基が $R_FSO_2-$ 、 $NO_2$ 、 $RSO_2-$ 、 $-CN$ 及び $-C(=O)OR$ から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の錯体。

#### 【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の錯体と塩 $M_{z'}Z'^m$ （ここで、 $M$ は原子価 $n$ が1～3であるカチオンであり、 $Z'$ は原子価 $z'$ が1又は2であるアニオンである）とによって構成

10

20

30

40

50

された付加物。

【請求項 9】

Z'がアニオン $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OCN^-$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 、 $OH^-$ 、 $RO^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $[O^{2-}M'^+]$ 、 $[O_2^{2-}M'^+]$ 及び $[NCN^{2-}M'^+]$ （ここで、M'はH又は一価カチオンである）から選択される一価アニオンであることを特徴とする、請求項 8 に記載の付加物。

【請求項 10】

Z'がアニオン $O^{2-}$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $S_2^{2-}$ 及び $NCN^{2-}$ から選択される二価アニオンであることを特徴とする、請求項 8 に記載の付加物。

【請求項 11】

Mがアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、 $Ag^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、イットリウムカチオン、ランタンカチオン又は有機カチオンを表わすことを特徴とする、請求項 8 に記載の付加物。

10

【請求項 12】

Mがアンモニウム、ホスホニウム、テトラキス(ジアルキルアミノ)ホスホニウム、ビス[トリス(ジアルキルアミノ)]ジホスホニオアゼニウム、スルホニウム、ピリジニウム、アミジニウム、グアニジウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム及びトリアゾリウムカチオンから選択される有機カチオン（該有機カチオンは、随意にアルキル、オキサアルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から選択される置換基を有していてもよく、該カチオンは有機リンカーを介して互いに結合してオリゴマー又はポリマーを形成することもできる）であることを特徴とする、請求項 11 に記載の付加物。

20

【請求項 13】

リチウムバッテリー中の電解質の添加剤としての、請求項 1 に記載の錯体の使用。

【請求項 14】

$Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ 基の少なくとも 1 つが $NR^4$ 以外の窒素含有基であり、又は $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ 基の少なくとも 1 つが $C=NCN$ 又は $C=C(CN)_2$ 基であることを特徴とする、請求項 13 に記載の使用。

【請求項 15】

$Cl$ 又は $Br$ 原子を有する化合物を変性する方法であって、この $Cl$ 又は $Br$ 原子を有する化合物と随意にその場で調製した請求項 8 に記載の付加物とを反応させて、 $Cl$ 又は $Br$ アニオンを求核置換反応によって $F^-$ 、 $OCN^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $[O^{2-}M'^+]$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $[O_2^{2-}M'^+]$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 、 $OH^-$ 、 $RO^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $NCN^{2-}$ 及び $[NCN^{2-}M'^+]$ から選択される原子価 Z'が 1 又は 2 である Z'アニオンに置き換える工程を含むことを特徴とする、前記方法。

30

【請求項 16】

前記化合物が層状構造 $FeOCl$ 、 $VOCl$ 、 $BiOCl$ 、 $BiONO_3$ 、 $TiNCl$ 、 $TiNBr$ 、 $ZrNCl$ 若しくは $ZrNBr$ を有する無機化合物から選択される固体状化合物、又は $\{[CF_3SO_2NSO_2Cl]\}_nM^{n+}$ 、 $\{[(ClSO_2)_2N]\}_nM^{n+}$ 及び $\{[(Cl_2PO)_2N]\}_nM^{n+}$ から選択される液状化合物であることを特徴とする、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

C-L結合 {ここで、Cは炭素であり、Lは $Cl$ 、 $Br$ 及び $I$ から選択されるハロゲン、擬ハロゲン、エステル基 $-OSO_2R'$ 又は $-N(SO_2R')_2$ 基（ここで、 $R'$ はアルキル基、アルキルアリール基又はペルフルオロアルキル基である）である}を有する脂肪族又は芳香族有機化合物を変性する方法であって、前記有機化合物を請求項 8 に記載の付加物と反応させて、C-L結合をC-F、C- $NCO$ 、C- $OCN$ 、C- $O^-$ 、C-O-C、C- $OO^-$ 、C-O-O-C、C-OH、C-OR、C- $N_3$ 又はC-CN結合に転化させることを特徴とする、前記方法。

40

【請求項 18】

有機化合物中のトリアルキルシラン基を脱保護する方法であって、該有機化合物をZがFである請求項 8 に記載の付加物と接触させてトリアルキルシラン基を水素原子に置き換

50

えることから成ることを特徴とする、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホウ素錯体及びアルミニウム錯体、その製造方法並びにイオン性化合物を可溶性にするためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

無機化学及び有機化学において材料及び分子を変性することを可能にする求核置換を達成するのに有用な多くの化合物が知られている。特に、 $F^-$ 、 $OCN^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $O_2^-$ 、 $OH^-$ 、 $RO^-$ 、 $N_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $HNCN^-$ 又は $NCN^{2-}$ アニオンを有する化合物を挙げることができる。フッ素化合物及びイソシアネートは、ポリマー若しくは冷却剤産業、表面処理、又は製薬若しくは農薬製品にとって特に有利である。

10

【0003】

しかしながら、これらの化合物を用いる求核置換反応は、上記のアニオンの塩を溶解させることができるプロトン性溶媒中、例えば $H_2O$ 、 $CH_3OH$ 、ホルムアミド及びN-メチルホルムアミド等の中では、不可能である。と言うのも、上記のアニオンの非常に強い溶媒和作用がそれらの求核性性状を低下させてしまうからである。

【0004】

さらに、上記のアニオンの内の1つの化合物を $FeOCl$ 又は $TiNCl$ タイプの層状無機構造体と接触させた場合、溶媒和された形のイオンがシートの間に入り込むせいで、剥離が起こる危険性が高い。

20

【0005】

極性非プロトン性溶媒中では、上記のアニオンの反応性は、対応するアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の溶解性が非常に低いことによって制限される。

【0006】

別の問題点は、前記アニオンの塩基性に由来するものであり、その電荷は小さい容量に集中し、

【数1】

$$(r_{F^-} = r_{OH^-} = r_{O^{2-}} = 1.4 \text{ \AA})$$

30

そのため有機化学反応において $\alpha$ 位のプロトンが除去される反応が促進され、それにより敏感な基質上の置換が妨げられる。 $\beta$ 位における除去（ホフマン分解）は、充分長い鎖上の第四級アンモニウムカチオンの安定性を制限して、非プロトン性溶媒中における溶解性を誘導する。

【0007】

第四級アンモニウムより熱安定性が高い触媒が、特に米国特許第7217842号明細書中に又はA. Pleschkeら、Roeschenthaler Journal of Fluorine Chemistry, Volume 12 5, No. 6, June 2004, pages 1031-1038に、提唱されている。これらのオニウム塩は、ハレックス（Hallex）反応を実施する温度を少し下げるだけであり、敏感な基質上の除去の問題は解決されない。

40

【0008】

非プロトン性溶媒中における前記のアニオンのアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の溶解性を高めるための1つの提唱されている解決策は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオンを、例えばジグリム、トリグリム、テトラグリム、クラウンエーテル及びクリプタートから選択される錯化剤により錯化することから成る。これらの錯化剤を使用することにより、実際に非プロトン性溶媒中における前記の塩の溶解性を高めることができる。しかしながら、除去反応の速度が大いに増加するので、結果としてこれらの錯化剤は余り興味深いものではない。さらに、溶解性を高めるための最も効果的な錯化剤は、高価な

50

化合物、特にクラウンエーテル及びクリプタートである。結果として、錯化剤の使用は産業上の大きな発展をもたらさなかった。

【0009】

実際、塩素とフッ素との間の交換反応は、スルホラン（テトラメチレンスルホラン）のような溶媒中で非常に高い温度において実施される。例えば、フッ化カリウムについては（ハレックス法）、交換反応は200℃～300℃の温度において実施され、材料に関する収率は低く、エネルギーコストは高い。

【0010】

金属シアニド酸塩からのイソシアネートの工業的調製又は $O^{2-}$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 、 $HNCN^-$ 及び $NCN^{2-}$ アニオンからの工業的調製は、知られていない。 $OH^-$ 、 $RO^-$ 、 $CN^-$ 及び $N_3^-$ アニオンは求核置換反応用に用いられるが、しかし競合する除去反応のせいで収率は低い。

10

【0011】

$BF_3$ 及び $PF_5$ のようなルイス酸はフッ素イオンを錯化して配位アニオン $BF_4^-$ 及び $PF_6^-$ を与えることができることが知られており、その対応する金属塩は極性非プロトン性溶媒中に易溶性である。しかしながら、 $BF_4^-$ 及び $PF_6^-$ アニオンの塩は、ルイス酸と塩基との間の相互作用のエネルギーが大きいせいで、例えば塩素原子のフッ素原子による置換を達成するための求核力を持たない。逆に、これらのアニオンの塩は、厳密に非求核性で非錯化性のアニオンが要求される場合に、不安定なカチオン種を安定化させるために又は電気化学における支持電解質として、用いられる。

20

【0012】

また、トリフェニルホウ素誘導体、特にフッ素化誘導体 $(C_6F_5)_3B$ は、この塩の高い格子エネルギー（reticular energy）にも拘らず、 $LiF$ を錯化することができる強力なルイス酸であるということも知られている。 $(C_6F_5)_3BF^-$ アニオンは、 $BF_4^-$ 及び $PF_6^-$ と同様に、フッ素交換を可能にする求核試薬ではない。さらに、これらの化合物は得るのが難しく、極めて高価である。

【0013】

米国特許第2909560号明細書には、1, 1, 1-トリメチロールエタン（I）とホウ酸 $H_3BO_3$ （II）とを反応させることによる環状ホウ素化合物の2, 6, 7-トリヘキサ-1-ボラー-4-メチルビシクロビシクロ[2. 2. 2]オクタン（III）の調製方法及びポリエチレンの安定剤としてのこの環状化合物の使用が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第7217842号明細書

【特許文献2】米国特許第2909560号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】A. Pleschke et. al., Roeschenthaler, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 125, No. 6, June 2004, pages 1031-1038

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、塩との付加物を形成することができる錯体であって、この付加物が求核性アニオン性部分を有していて極性非プロトン性溶媒中に可溶のものである前記錯体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、予期しなかったことに、ホウ素から又はアルミニウムから誘導されたルイス酸によって形成された錯体は、 $F^-$ 、 $OCN^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $O_2^{2-}$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 、 $OH^-$ 、 $RO^-$ 、 $R$

50

$N^{2-}$ 、 $R_2N^-$ 及び $CN^-$ 、 $HNCN^-$ 、 $NCN^{2-}$ 及び $N^{3-}$ から選択される $Z'$ アニオンとの錯体を形成することができるという事実に基づく。その塩のカチオンがアルカリ金属カチオン ( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ )、アルカリ土類金属カチオン ( $Mg^{++}$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Sr^{++}$ 、 $Ba^{++}$ )、 $Ag^+$ 若しくは $Pb^{++}$ カチオン又はオニウムカチオン (アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ヨードニウム、ピリジニウム若しくはイミダゾリウム) であることができる。こうして形成される付加物は、有機又は無機基質上を置換させることができる顕著な求核性性状を有する上に、低い塩基性を有するので特に除去に対して敏感な基質を処理することが可能となる。前記付加物は、極性非プロトン性溶媒中で高い溶解性を有する。さらに、該付加物のカチオンがオニウムカチオンである場合、この付加物は $100^\circ C$ より低い融点を有することができ、イオン性液体として用いることができる。

10

#### 【0018】

本発明の主題は、ホウ素又はアルミニウム錯体、該錯体とイオン性化合物とから形成された付加物、並びに該錯体及び付加物の様々な使用にある。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0019】

【図1】図1は、例1のホウ素錯体及び例2のアルミ錯体のKF付加物に対して、炭酸エチル／炭酸ジメチル (EC/DMC) 混合物中で実施した $25^\circ C$ における導電性の測定結果を示すグラフである。

【図2】図2は、例1のホウ素錯体及び例2のアルミ錯体のKF付加物に対して、ジメチルホルムアミド (DMF) 中で実施した $25^\circ C$ における導電性の測定結果を示すグラフである。

20

#### 【発明を実施するための形態】

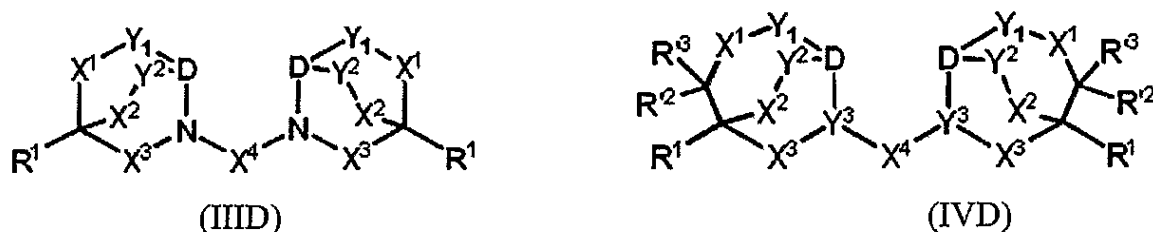
#### 【0020】

本発明に従うホウ素又はアルミニウム錯体は、次の一般式の内の1つに相当する三環式化合物である。

#### 【化1】



30



40

[ここで、Dはホウ素B又はアルミニウムAlを表わし；

$R^1$ はR、 $R_F$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $C(=O)OR$ 、 $RSO_2$ 又は $R_FSO_2$ を表わし；

— $X^1$ —、— $X^2$ —、— $X^3$ —及び $X^4$ 基は互いに独立してそれぞれ $>C=O$ 、 $>C=N$ 、 $>C=N$ 、 $>C=C(C\equiv N)_2$ 、 $>CR^2R^3$ 又は $>SO_2$ 二価基を表わし；

— $Y^1$ —、— $Y^2$ —及び— $Y^3$ —基は互いに独立してそれぞれ—O—、 $>N(C\equiv N)$ 、 $>N(COR_F)$ 、 $>N(SO_2R^4)$ 、 $>NR^4$ 、 $>N(COR^4)$ 又は $>N(SO_2R_F)$ 二価基を表わし；

R、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに独立してそれぞれH、アルキル基、アリール基、アルキルアリ

50

ール基、アリールアルキル基、オキサアルキル基又はアルケニル基を表わし；

$R^4$ はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、オキサアルキル基、アルケニル基又は $R_FCH_2$ -基を表わし；

$R_F$ はペルフルオロアルキル基若しくは一部フッ素化アルキル基（水素原子の少なくとも60%がフッ素原子で置換されているのが好ましい）、好ましくは1～8個の炭素原子を有するもの、又は一部若しくは完全フッ素化フェニル基を表わし；

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ 基はそれぞれR又はFを表わし；

複数のR又は $R_F$ 基が互いに結合してオリゴマー又はポリマーのセグメントを形成することもでき；

I D及びIID錯体において $-X^1-$ 、 $-X^2-$ 及び $-X^3-$ の内の2個の基がそれぞれ $>C=O$ を表わす場合には、3つ目の基は $>CR^2R^3$ 基を表わし； 10

I B錯体（Dがホウ素BであるI D錯体）において $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ 基がそれぞれ $CH_2$ 基であり且つY基がそれぞれOである場合には、 $R^1$ は $CH_3$ 以外である。]

#### 【0021】

本明細書の残りの部分において：

「X基」とは集合的に基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ を指し、「 $X^i$ 」基は基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ の内の任意のものを指し；

「Y基」とは集合的に基 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ を指し、「 $Y^i$ 」基はY基の内の任意のものを指す；

ものとする。 20

#### 【0022】

$R^1$ ～ $R^4$ 及びR置換基について選択することができるアルキル又はアルケニル基は最大22個の炭素原子を有するのが好ましく、アリール基はフェニル基であるのが好ましく、このフェニル基は、1～12個の炭素原子を有するアルキル基1個以上、 $CF_3$ 若しくは $OCF_3$ 基1個以上、CN基又は $NO_2$ 基を随意に有してよい。

#### 【0023】

$R^4$ について選択することができるヘテロアリー基はピリジニル、ピラジニル、ピリダジニル又はピリミジニル基であるのが好ましく、これらの基は1～12個の炭素原子を有するアルキル基1個以上、 $CF_3$ 若しくは $OCF_3$ 基1個以上、CN基又は $NO_2$ 基を随意に有してよい。 30

#### 【0024】

本発明の化合物のルイス酸性状は、 $R^1$ 基、X基及びY基を適宜選択することによって調節することができる。各種の基は、以下において、降順に次のように分類される：

#### 【化2】

$-R^1$ ： $R_FSO_2-$ 、 $-NO_2$ 、 $RSO_2-$ 、 $\approx -CN$ 、 $-C(=O)OR$ 、 $-OR$ 、 $R-$

$>X$ ： $>C=C(C\equiv N)_2$ 、 $>C=NC\equiv N$ 、 $>SO_2$ 、 $>C=O$ 、 $>CH_2$ 、 $>CR^2R^3$

$>Y$ ： $>N(SO_2R_F)$ 、 $>N(COR_F) \approx >N(SO_2R^4)$ 、 $>N(C\equiv N)$ 、 $>NCOR^4$ 、 $>O$ 、 $>NR^4$ 。

#### 【0025】

Dがホウ素を表わす場合、I-D、II-D、III-D及びIV-D錯体はそれぞれI-B、II-B、III-B及びIV-Bで表わされる。ホウ素錯体は水及びアルコールに対して安定であり、ほとんどの極性有機溶媒中に可溶である。 40

#### 【0026】

DがAlを表わす場合、I-D、II-D、III-D及びIV-D錯体はそれぞれI-A1、II-A1、III-A1及びIV-A1で表わされる。アルミニウム錯体は、3個の $-X$ -基が $>CR^1R^2$ 以外のものであるもの以外は、水加水分解性である。

#### 【0027】

本発明に従うホウ素又はアルミニウム錯体は、 $M_z \cdot Z'^m$ 塩（ここで、Mは原子価nが1～3であるカチオンであり、 $Z'$ は原子価 $z'$ が1又は2であるアニオンである）について 50

の錯化剤として有利に用いることができる。Z'が一価である場合、これは次のZアニオンから選択される：F<sup>-</sup>、OCN<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、R<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、HCN<sup>-</sup>、[O<sup>2-</sup>·M'<sup>+</sup>]<sup>-</sup>、[O<sub>2</sub><sup>2-</sup>·M'<sup>+</sup>]<sup>-</sup>及び[NCN<sup>2-</sup>·M'<sup>+</sup>]<sup>-</sup>。Z'が二価である場合、これは次のZ''アニオンから選択される：O<sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>及びNCN<sup>2-</sup>。Mはアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、Ag<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、イットリウムカチオン、ランタンカチオン又は有機カチオンを表わす。有機カチオンは、アンモニウム、ホスホニウム、テトラキス(ジアルキルアミノ)ホスホニウム、ビス[トリス(ジアルキルアミノ)]ジホスホニオアゼニウム、スルホニウム、ピリジニウム、アミジニウム、グアニジウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム及びトリアゾリウムカチオンから選択することができ、前記有機カチオンは、アルキル、オキサアルキル、アリール（特にフェニル）、アルキルアリール（特にアルキルフェニル）及びアリールアルキル（特にフェニルアルキル）基から選択される置換基を随意に有していてもよく、該カチオンは、有機リンカーを介して互いに結合してオリゴマー又はポリマーを形成することもできる。M'はH及びMについて挙げた一価カチオンから選択される。本明細書の残りの部分において、「I/MZ'」、「IID/MZ'」、「IIID/MZ'」及び「IVD/MZ'」は、それぞれ本発明のID、IID、IIID又はIVDで錯化されたM<sub>z</sub>·Z'<sub>m</sub>塩を指す。アルミニウム錯体は、前記のアニオンの塩との付加物を形成することができるだけでなく、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>又はS<sub>2</sub><sup>2-</sup>アニオンの塩との付加物を形成することもできる。

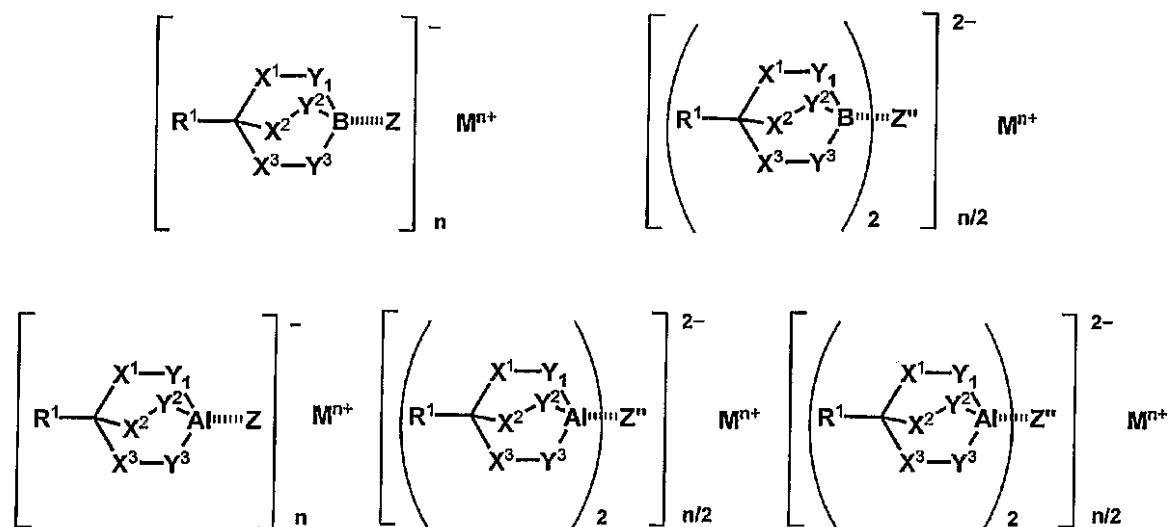
#### 【0028】

単核アルミニウム錯体ID又はIIDは、[(Al)-Z]<sup>-</sup>M<sup>+</sup>の形の付加物を形成するだけでなく、ホウ素の場合には存在しないアルミニウムの「d」軌道が関与して、Al-Z-Alの序列を有する[(Al)-Z(Al)]<sup>-</sup>M<sup>+</sup>タイプの三核形態の付加物をも形成する。III-B、IV-B、III-Al及びIV-Al錯体は二核であり、B-Z-B及びAl-Z-Al結合は60～150°Cの範囲の角度を作る。

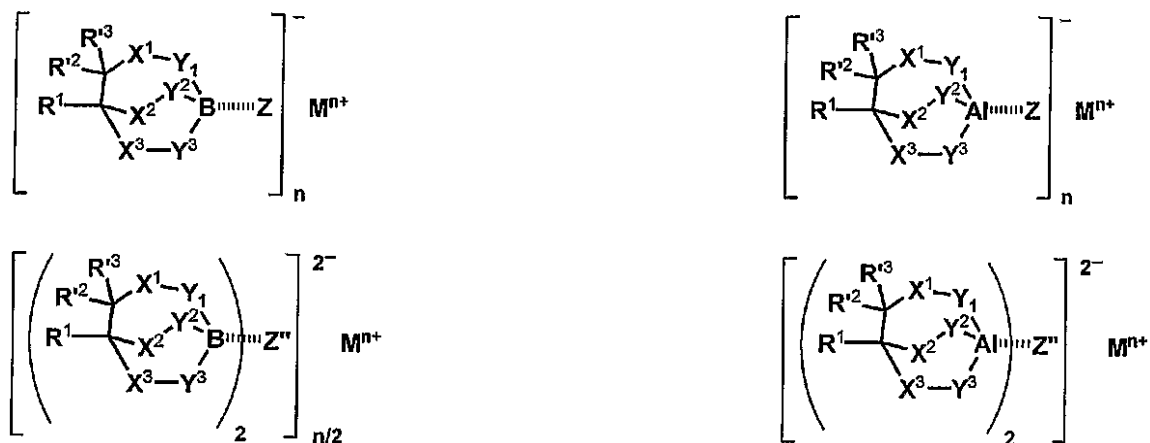
#### 【0029】

本発明に従う付加物は、次の式の内の1つによって表わすことができ、ここで、各種の要素は上記の意味を持つ。

#### 【化3】

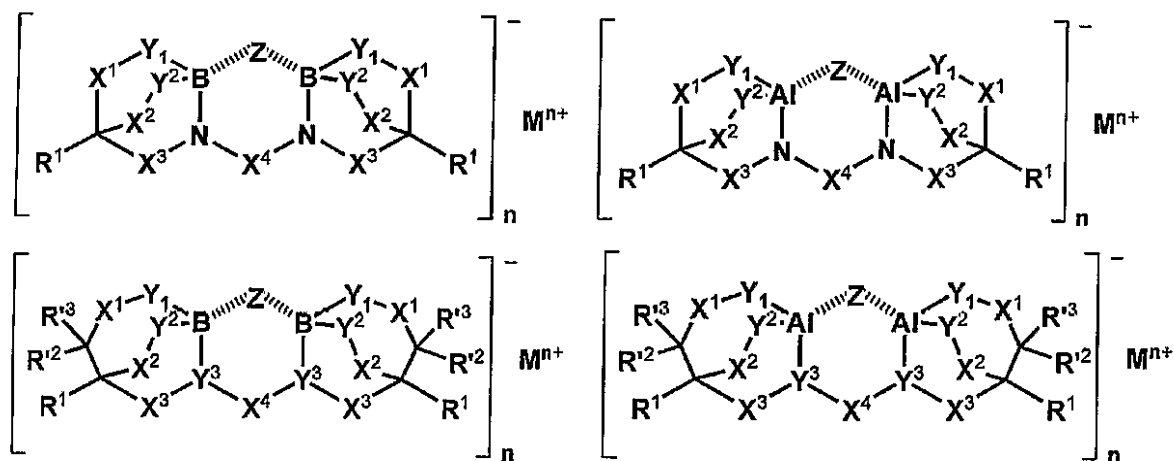


## 【化 4】



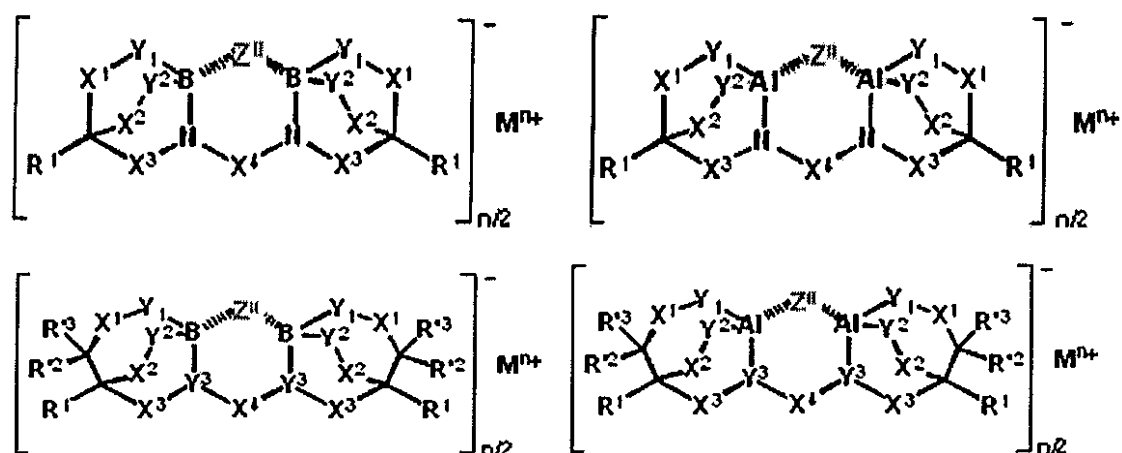
10

## 【化 5】



20

## 【化 6】



30

40

## 【0030】

本発明の錯体の中で、各Y基がOを表わすものは、トリオールから容易に得ることができるという事実のせいで、有利である。これらを以下においては、ホウ素錯体についてはB-aと表わし、Al錯体についてはAl-aと表わす。Y基について選択される3個のO原子によってもたらされる比較的弱い酸性状は、もっと強い酸性状をもたらすX基、例えば $>\text{C}=\text{O}$ 、 $>\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $>\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 又は $\text{SO}_2$ を選択することによって、高めることができる。X基の内の1個だけが $\text{SO}_2$ 基であるのが好ましい。酸性状はまた、強電子求引性の $\text{R}^1$ 基、例えば $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2-$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{RSO}_2-$ 、 $-\text{CN}$ 又は $-\text{C}(=\text{O})$

50

ORを選択することによっても、高めることができる。

#### 【0031】

3個のY基が窒素含有基である錯体を、以下においては、ホウ素錯体についてはB-cと表わし、そしてA1錯体についてはA1-cと表わし、窒素含有Y基を少なくとも1個含有し且つ少なくとも1個のY基が酸素であるものを、ホウ素錯体についてはB-bと表わし、A1錯体についてはA1-bと表わす。

#### 【0032】

少なくとも1個のY基がNR<sup>4</sup>基である本発明の錯体、特に3個のY基がNR<sup>4</sup>基である本発明の錯体は、>C=O、>C=NC≡N及び>C=C(C≡N)<sub>2</sub>基から選択されるX基を有するのが好ましい。

10

#### 【0033】

少なくとも1個のY基がNR<sup>4</sup>基以外であって窒素を含有する本発明の錯体、及び少なくとも1個のY基がNR<sup>4</sup>基であって且つR<sup>4</sup>が少なくとも1個の電子求引性基（例えば、CN、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>）を有するアリール又はヘテロアリール基である錯体は、強いルイス酸性状を有し、結果として、同様の錯体であってしかしすべてのY基がOであるものより、非プロトン性溶媒中における溶解性が高い。それらのルイス酸性状は、

- ・窒素原子を含有するY基の特別な選択；
- ・X基及び／又はR基の選択；
- ・窒素原子を含有するY基の数；

によって調節することができる。

20

#### 【0034】

3個のY基が窒素原子含有基である錯体は、最も強い酸性状を有する。

#### 【0035】

従って、B-b、B-c、A1-b及びA1-c錯体並びにそれらの付加物は、バッテリーの電解質の添加剤として特に有利である。

#### 【0036】

本発明のホウ素錯体及びアルミニウム錯体の中で、各X基がCH<sub>2</sub>を表わすものは、ホルムアルデヒドH<sub>2</sub>C=Oを-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>結合中に挿入して-CCH<sub>2</sub>OHを形成させることによって容易に得られ、これら、特に3個のX基がそれぞれCH<sub>2</sub>を表わすものは、最小の立体障害をもたらすだけである。XがCHR<sup>2</sup>である錯体は、アルデヒドR<sup>2</sup>CH=Oから同じ方法で得られる。

30

#### 【0037】

X基について選択される3個のCH<sub>2</sub>基によってもたらされる比較的劣った電子求引性性状は、より強い酸性状をもたらすY基 {例えば>N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、>N(COCF<sub>3</sub>)、>N(SO<sub>2</sub>R)若しくは>N(C≡N)基、又はR<sup>4</sup>基が少なくとも1個の電子求引性基（例えば、CN、NO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>）を有するアリール若しくはヘテロアリールである>NR<sup>4</sup>基}を選択し、且つ／或は強電子求引性のR<sup>1</sup>基（例えばR<sub>F</sub>SO<sub>2</sub>-、NO<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-、-CN又は-C(=O)OR）を選択することによって、高めることができる。

#### 【0038】

特定の類の錯体及び付加物としては、各>X基が>CH<sub>2</sub>を表わし且つY基が同一であってそれぞれ窒素原子を含有するものが含まれる。窒素原子の存在は、錯体及び対応する付加物に、YがOである錯体及び付加物と比較して、上記の極性溶媒中、低極性溶媒（例えばアセトニトリル、ケトン類、グリム類又はベンゾニトリル、並びにオニウム塩についてはジクロロメタン及びα, α, α-トリフルオロトルエン）中、並びにイオン性液体中におけるより大きい溶解性を付与する。

40

#### 【0039】

-X<sup>1</sup>-及び-X<sup>2</sup>-が>CH<sub>2</sub>を表わし且つ>X<sup>3</sup>が>C=O、C=NCN又はC=C(CN)<sub>2</sub>を表わす錯体は、Z-アニオンとNa及びK等のアルカリ金属のカチオンとの塩との付加物、さらにはオニウムの塩との付加物をも形成することができ、しかもこの付加物は、極性溶媒 {ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、

50

N-メチルピロリドン（NMP）又はスルホラン} 及び極性イオン性液体 {例えばエチルメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロスルホンイミド）（EMI-TFSI）等} 中に可溶であり、そして脱離性基を有する基質の存在下にある時にZ-アニオンを容易に交換するので、有利である。

#### 【0040】

少なくとも1個のX基がC=NCN及びC=C(CN)<sub>2</sub>等の窒素含有基である錯体は、リチウムバッテリーの電解質中の添加剤として有用である。と言うのも、これらの錯体は、LiFの多量の格子エネルギーにも拘らず、この塩との付加物を容易に形成することができるからである。

#### 【0041】

別の類の錯体及び付加物としては、R<sup>1</sup>がC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であるものであってC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>から誘導されるものが含まれる。エチル基によってもたらされる非対称性は、極性溶媒中、特に前記の溶媒中における錯体及び付加物の溶解性を高める。

#### 【0042】

Al-a錯体（即ち各Y基がOであるもの）においてX基のいずれか1個が>COであり且つ他の2個の>X基がそれぞれ>CH<sub>2</sub>であるもの又は1個の>X基がCH<sub>2</sub>であり且つ他の2個の>X基がそれぞれ>COであるものは、アルミニウムが5～6の範囲の配位数を引き受けるオリゴマー種と平衡状態にあり、それによってモノマー種IAlの溶解性を下げる傾向がある。

#### 【0043】

X基がCR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>基であり且つR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の一方がH以外であるアルミニウム錯体は、立体障害のせいで、より可溶性であり、モノマー状となる傾向がある。X又はY基が窒素原子を含有するアルミニウム錯体についても、同じことが言える。

#### 【0044】

本発明のホウ素及びアルミニウム錯体は、様々な用途にとって有用である。本発明に従う錯体は、直接的に電解質の添加剤として、又はMZ塩との付加物を調製するために、用いることができ、前記付加物は特に様々な求核置換反応において有用である。

#### 【0045】

非プロトン性又は非プロトン生成性溶媒（一般的に非プロトン性溶媒と称される）中におけるB/MZ及びAl/MZ付加物の溶解性は、M<sub>z</sub>・Z'化合物、特にリチウムバッテリーに用いられるM<sub>z</sub>・Z'化合物のものより大きい。この特性は、Z'がF<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>又はO<sub>2</sub><sup>2-</sup>である時に特に有用である。1つの類の非プロトン性溶媒は、ポリエーテル {特にポリ（エチレンオキシド）} 等の溶媒和用ポリマーから成る。

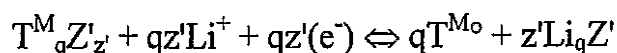
#### 【0046】

リチウムバッテリーにおいて、電解質はリチウム塩を含有し、カソードは遷移金属の化合物を含有する。鉄及びマンガンは、対応する酸化物Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO及びMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として自然界に豊富に存在するので、特に有用である。フッ化物CuF<sub>2</sub>は、リチウムとの反応によって与える非常な陽電位のために、有利である。

#### 【0047】

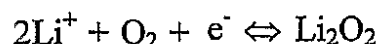
リチウム化合物LiF、Li<sub>2</sub>O及びLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の溶解性が高くなると、次の反応式に従って作動する変位電極の再充電性を改善することができる。

#### 【化7】



ここで、T<sup>M</sup>は原子価qが2～6である遷移金属であり、z'はZ'アニオンの原子価である。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の溶解性は、陽電極の反応が

#### 【化8】



10

20

30

40

50

と書かれるリチウム-空気バッテリーにおいて、特に有利である。これらのバッテリーは、単位容量及び重量当たり非常に高い能力（最大出力）を有するが、しかし放電（2.8 V）と充電（4.5 V）との間で1ボルトより大きい過剰分極の問題を有する。本発明の化合物で錯化することによって過酸化水素  $\text{Li}_2\text{O}_2$  を可溶化することにより、この過電圧を減らして充電において3.5 Vにすることができる。従って、本発明のホウ素又はアルミニウム錯体は、リチウムバッテリーの電解質用の添加剤として有用である。この錯体は、直接用いることもでき、塩（好ましくは  $\text{F}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  又は  $\text{O}_2^{2-}$  アニオンを有するもの）との付加物の形で用いることもできる。

#### 【0048】

本発明に従う付加物は、液状若しくは固体状の無機化合物又は有機化合物に対する様々な求核置換反応に用いることができる。1つの実施態様に従えば、該付加物は、反応媒体中に直接導入される。別の実施態様に従えば、ホウ素又はアルミニウム錯体及びM Z 反応成分を反応媒体中に導入し、その場で付加物を形成させる。両方の場合において、前記付加物又は錯体は化学量論的量又は触媒量で導入することができる。基質が塩基に対して敏感な場合には、溶液はZ 又はZ<sup>-</sup> アニオンを遊離のアニオンより塩基性が低い形である付加物の形のみで含有するので、化学量論的割合で用いることが推奨される。

#### 【0049】

もう一方の場合において、触媒量での使用は、経済上の利点及び原子節約に関する利点である。本発明のホウ素又はアルミニウム錯体は、「穏やかな化学」プロセスによる求核置換によって無機固体浄化後を変性するのに有用である。これらは、様々な無機化合物において  $\text{Cl}^-$  又は  $\text{Br}^-$  イオンを原子価z' が1又は2であるZ<sup>-</sup> アニオンであって  $\text{F}^-$ 、 $\text{OCN}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $[\text{O}^{2-}\text{M}^{'+}]^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $[\text{O}_2^{2-}\text{M}^{'+}]^-$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{N}_3^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NCN}^{2-}$  及び  $[\text{NCN}^{2-}\text{M}^{'+}]^-$  から選択されるものに置き換えるのに特に有用である。

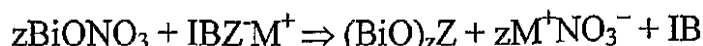
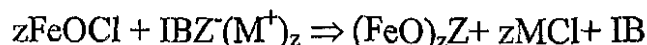
#### 【0050】

$\text{FeOCl}$ 、 $\text{VOCl}$ 、 $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiONO}_3$ 、 $\text{TiNCl}$ 、 $\text{TiNBr}$ 、 $\text{ZrNCl}$  又は  $\text{ZrNBr}$  等の層状構造を持つ無機化合物における  $\text{Cl}^-$  又は  $\text{Br}^-$  の  $\text{F}^-$  による置換は、上記のプロトン性溶媒のようなフッ化物を溶解させることができる媒体中では、不可能である。と言うのも、溶媒和された  $\text{F}^-$  の求核性性状が弱いことに加えて、層状構造はこれらの溶媒の作用によって剥離してしまうからである。M Z 反応成分と本発明の錯体との間で形成される付加物の使用は、求核置換による上記層状化合物（特に  $\text{FeOCl}$  及び  $\text{BiONO}_3$ ）の容易な変性を可能にする手段である。非プロトン性有機溶媒中で塩素化又は臭素化された無機化合物を、本発明のIB若しくはIAL錯体の存在下でM Z 反応成分と、又はM Z と前記錯体との間で形成される付加物と、反応させることから成る方法は、本発明の別の主題を構成する。

#### 【0051】

求核置換反応成分が一価カチオンMの  $\text{M}_z\text{Z}$  塩である場合、変性反応はそれぞれ次のようになるだろう。

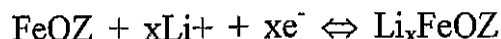
#### 【化9】



#### 【0052】

$\text{Cl}$  又は  $\text{Br}$  をZで置換することによって得られる無機化合物、特にZ<sup>-</sup> が  $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$  又は  $\text{OCN}^-$  である  $\text{FeOZ}$  は、次の反応：

#### 【化10】



に従い、リチウムについてのホスト構造である。従ってこれらは、電気化学蓄電（storag

10

20

30

40

50

e) 分野において有用である。特に、 $\text{FeOF}$ は電位 $2.5\text{ V}$ 対 $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ において非常に高い単位重量当たりの容量( $284\text{ Ah/kg}$ )を有するため、極性有機液体中又はポリエーテルタイプの溶媒和用ポリマー中のリチウム塩の溶液から成る電解質を有するリチウムバッテリー用の有利な候補となる。

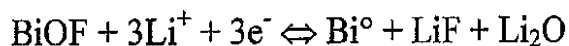
#### 【0053】

さらに、 $\text{Z}^-$ が $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 又は $\text{OCN}^-$ である $\text{FeOZ}$ 化合物、特にフェロセン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'\text{N}'$ -テトラメチルフェニレンジアミン、テトラキス(ジメチルアミノエチレン)又はピリジンについての挿入化合物の形にあるものは、情報記憶分野において有用である。

#### 【0054】

$\text{BiOF}$ 化合物は、次の反応式に従う3電子レドックス法に従って作用する電極材料として有用である。

#### 【化11】



#### 【0055】

本発明に従う付加物はまた、 $\text{S-L}$ 又は $\text{P-L}$ 結合を含有する無機化合物を $\text{S-F}$ 、 $\text{P-F}$ 、 $\text{S-CN}$ 又は $\text{P-CN}$ を含有する化合物に転化させるのにも有用であり得る。この用途は、イオン性液体の成分として及びリチウムバッテリー用の電解質として有用な塩 $\{[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ 、 $\{[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ 及び $\{[(\text{F}_2\text{PO})_2\text{N}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ の有利な供給源となる化合物 $\{[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{Cl}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ 、 $\{[(\text{ClSO}_2)_2\text{N}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ 及び $\{[(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{N}]^-\}_n\text{M}^{n+}$ について、特に有利である。 $\text{M}$ の塩は、例えば $\text{MF}_n$ に対して $[(\text{ClSO}_2)_2\text{N}]\text{H}$ を作用させることによってその場で生成させることができる。

#### 【0056】

有機化学、製薬化学又はマクロ分子化学において、本発明の錯体及び付加物の使用は、 $\text{C-L}$ 結合{ここで、 $\text{C}$ は炭素であり、 $\text{L}$ は( $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 及び $\text{I}$ から選択される)ハロゲン、擬ハロゲン(例えば $\text{SCN}$ )、エステル基 $-\text{OSO}_2\text{R}'$ 又は $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}')_2$ 基(ここで、 $\text{R}'$ はアルキル基、アルキルアリール基又はペルフルオロアルキル基である)である}を有する脂肪族又は芳香族有機化合物(以下、「基質」と称する)を変性するのに特に有利である。この変性は、 $\text{C-L}$ 結合を $\text{C-F}$ 、 $\text{C-NCO}$ 、 $\text{C-OCN}$ 、 $\text{C-O}^-$ 、 $\text{C-O-C}$ (エーテル)、 $\text{C-OO}^-$ 、 $\text{C-O-O-C}$ 、 $\text{C-OH}$ 、 $\text{C-OR}$ 、 $\text{C-N}_3$ 又は $\text{C-CN}$ 結合に転化させることから成る。本発明に従う化合物を使用することにより、従来技術の交換方法において必要だった活性化用基を存在させることが回避でき、従ってこれらの活性化用基を除去する追加の工程が取り除かれる。ハレックス法と比較して、塩素-フッ素交換を実施するための本発明の化合物の使用は、低沸点溶媒、特に $\text{DMF}$ 、 $\text{N}$ -メチルピロリジノン、 $\text{N}$ -メチルイミダゾール又はアセトニトリルまでもを使用することを可能にする上、収率も改善されるので、非常に有利である。従って、本発明のホウ素又はアルミニウム錯体は、基質の $\text{L}$ アニオンを $\text{Z}$ アニオンに置き換えることが意図される反応成分を錯化するための試薬として有用である。この用途については、ホウ素化合物 $\text{I}$   $\text{B}$ が特に好ましい。高温において使用する場合や、特に反応生成物が揮発性である時に使用する場合については、それ自体では蒸気圧を示さないイオン性液体が、容易な分離又は連続プロセスさえをも可能にするので、有利である。

#### 【0057】

$\text{Z}$ が $\text{F}$ である $\text{B/MZ}$ 付加物又は $\text{Al/MZ}$ 付加物中の $\text{F}$ の強求核性性状は、トリアルキルシラン基が基質分子中に存在する場合の脱保護反応のための有機化学において、有利に用いることができる。この用途に一般的に用いられてきたフッ化テトラブチルアンモニウム三水和物は高価である上、高疎水性のカチオンを導入し、反応混合物の精製を難しくしてしまい、しかも加水分解に対して敏感な化合物の場合に有害な水を導入してしまうが、上記の付加物は有利なことにこれに取って代わるものである。従って、本発明に従う付

10

20

30

40

50

加物は、トリアルキルシリル基の脱保護剤として有用である。この用途については、アルカリ金属フッ化物の付加物又は低分子量のオニウム塩の付加物、特にテトラメチルアンモニウム若しくはテトラエチルアンモニウム塩及びエチルメチルイミダゾリウム塩の付加物を、化学量論的量又は触媒量で用いるのが特に有利である。

#### 【0058】

本発明の別の主題は、本発明の錯体を調製するための方法、及びD/MZ付加物から成る。

#### 【0059】

一般的に、I-D、II-D、III-D又はIV-D錯体は、元素Dの供給源である化合物と結合-Y-H又は-Y-M<sup>1</sup>（これはアルカリ金属である）を含む錯体の有機前駆体とを混合することによって得ることができる。

10

#### 【0060】

ホウ素源化合物は、ホウ酸B(OH)<sub>3</sub>、エステルB(OR<sup>5</sup>)<sub>3</sub>（R<sup>5</sup>はアルキル基）、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属ホウ酸塩M<sup>2</sup>(BO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>又はM<sup>2</sup><sub>2</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n/4</sub>、ハロゲン化ホウ素、酢酸ホウ素、又はハロゲン化ホウ素の付加物、例えばM<sup>2</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>（nはM<sup>2</sup>が一価であるか二価であるかに応じて1又は2である）から選択されるのが有利である。

#### 【0061】

第1の実施態様においては、エステルB(OR<sup>5</sup>)<sub>3</sub>（R<sup>5</sup>はアルキル基）又はホウ酸B(OH)<sub>3</sub>と-Y-H結合を含む錯体の有機前駆体とを混合し、アルコールR'<sup>1</sup>OH又は水が取り除かれると共にIB錯体を得る。例えば、トリオールR<sup>1</sup>C[CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OH]<sub>3</sub>とホウ酸B(OH)<sub>3</sub>又は低級アルキルホウ酸エステルとを極性プロトン性溶媒、例えばエタノール又はメタノール中で反応させることによって、3個のX基がCR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>基であるIB-a錯体

20

#### 【0062】

第2の実施態様においては、-Y-H結合を含む錯体の前駆体とホウ酸塩M<sup>2</sup>(BO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>又はM<sup>2</sup><sub>2</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n/4</sub>とを酸の存在下で混合して-Y-B結合を形成させて、IB錯体と前記の酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩を得る。

#### 【0063】

第3の実施態様においては、Yが-YM'<sup>1</sup>の形で存在する錯体の前駆体をホウ酸、ホウ素エステル又はホウ酸塩M<sup>2</sup>(BO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>若しくはM<sup>2</sup><sub>2</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n/4</sub>の存在下で計算量の酸と混合する。前記の酸は、M'<sup>1</sup>と共に形成される塩が反応媒体中に不溶となるように選択するのが有利である。1つの特定の態様において、酸のアニオンは、M'<sup>1</sup>と共に形成する塩が本発明の付加物を直接形成するように選択される。

30

#### 【0064】

第4の実施態様においては、-YH結合を含む錯体の前駆体と、ハロゲン化ホウ素、塩基の存在下の酢酸ホウ素、又はM<sup>2</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>のようなハロゲン化ホウ素の付加物とを混合する。

#### 【0065】

第5の実施態様においては、-Y-M<sup>1</sup>結合を含む錯体の前駆体と、ハロゲン化ホウ素、酢酸ホウ素又はM<sup>2</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>n</sub>とを混合する。

40

#### 【0066】

アルミニウム源化合物は、以下のものから選択するのが有利である。

- ・アルミニウムアルコキシドAl(OR<sup>6</sup>)<sub>3</sub>（ここで、R<sup>6</sup>はアルキル基であり、このアルキル基は、これらのアルコキシドの重合度を抑制してそれらの溶解性及び反応性を促進するために分岐鎖状のものであるのが好ましい）；
- ・化合物AR<sup>7</sup><sub>3</sub>（ここで、R<sup>7</sup>は好ましくはエチル、プロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル又はオクチル基（アルキルアルミニウム）又はフェニル基（アリールアルミニウム）である）；
- ・ジアルキルアミドアルミニウムAl(NR<sup>8</sup>)<sub>2</sub>（ここで、R<sup>8</sup>はアルキル基、好ましくは

50

$\text{CH}_3$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5$ である；

- ・ハロゲン化アルミニウム、好ましくは $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 又は $\text{AlBr}_3$ ；
- ・水酸化アルミニウム。

#### 【0067】

第1の実施態様において、アルミニウム錯体は、無水極性溶媒中で、 $-\text{YH}$ 基を含む該錯体の前駆体とアルミニウムアルコキシド $\text{Al}(\text{OR}^6)_3$ とを反応させることによって、調製される。アルミニウムイソプロポキシド及びアルミニウムt-ブトキシドが特に好ましい。

#### 【0068】

第2の実施態様において、アルミニウム錯体は、 $-\text{YH}$ 結合を有する該錯体の前駆体とアルキルアルミニウム又はアリールアルミニウム $\text{AlR}^7_3$ （ここで、 $\text{R}^7$ は好ましくはエチル、プロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル又はフェニル基である）とを反応させることによって、調製される。

#### 【0069】

第3の実施態様において、アルミニウム錯体は、 $-\text{YH}$ 結合を有する該錯体の前駆体とジアルキルアミドアルミニウム $\text{Al}(\text{NR}^8)_3$ （ここで、 $\text{R}^8$ は $\text{CH}_3$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5$ である）とを反応させることによって、調製される。

#### 【0070】

第4の実施態様において、アルミニウム錯体は、 $-\text{Y}-\text{M}^1$ 結合（ $\text{M}^1$ はアルカリ金属であるのが好ましい）を有する該錯体の前駆体とアルミニウム塩、特にハロゲン化アルミニウム $\text{AlCl}_3$ 及び $\text{AlBr}_3$ とを反応させることによって、調製される。この実施態様において、反応副生成物 $\text{M}^1\text{Cl}$ 又は $\text{M}^1\text{Br}$ は、非プロトン性溶媒中に不溶性なので、容易に除去される。

#### 【0071】

第5の実施態様において、すべてのX基が $>\text{CR}_2\text{R}_3$ 基以外のものであるアルミニウム錯体は、可溶性アルミニウム源又は水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ から出発して水の存在下で、 $\text{Y}-\text{Al}$ 結合の形成が保証されるようにpHを調節しながら、調製される。

#### 【0072】

一般的に、ホウ素又はアルミニウム錯体の有機前駆体、特にトリオール、ジオールモノ酸、モノアルコール二酸及びトリ酸（その1個以上の $\text{C}=\text{O}$ 基は随意に $\text{C}=\text{NCN}$ 、 $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 又は $\text{C}=\text{S}$ 基に置き換えられていてよい）は、当業者の範囲内の反応によって得ることができ、これらの前駆体の内の一部はそれら自体が新規の化合物である。例えば、 $\text{CR}^2\text{R}^3$ 基は特にアルドールタイプの付加によって得ることができる。 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 脱離基（ここで、 $\text{R}^9$ は $\text{OMe}$ 、 $\text{OEt}$ 、 $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{R}^9\text{COO}$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{F}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、イミダゾリル又はヒドロキシスクシンイミジル基である）は、目標分子の他の反応性基を随意に保護しながら、 $>\text{NCN}$ 又は $>\text{C}(\text{CN})_2$ 基に置き換えることができる。ここに与えられる一般的方法は、本発明の特に代表的な分子であってより一層広範な特性を示すものを得ることを可能にする。

#### 【0073】

3個のY基がそれぞれOであるID錯体を以下においてはID-a錯体と称する。

#### 【0074】

3個のY基がそれぞれOであり且つ3個のX基がそれぞれ $\text{CR}^2\text{R}^3$ であるID-a錯体の前駆体であって次式に相当するものは、トリオール $\text{R}^1\text{C}[\text{CR}^2\text{R}^3\text{OH}]_3$ である。

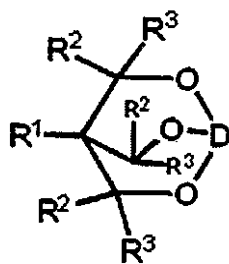
10

20

30

40

【化 1 2】



ID-a1

10

【0075】

$R^1$ がペルフルオロスルホニル基である場合、トリオール  $R_FSO_2C-[CHR^2OH]_3$  は、次の反応によって得ることができる：

- ・ペルフルオロアルカンスルホン酸カリウム  $KR_FSO_2$  とメチル化剤、例えばトルエンスルホン酸メチル  $CH_3C_6H_4SO_3CH_3$  との反応；
- ・立体障害強塩基の存在下におけるスルホン  $R_FSO_2CH_3$  とアルデヒドとの反応。

【0076】

$R^2$ がHである場合には、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン (DBU) 又はテトラメチルグアニジンを強塩基として存在させた下で、p-ホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド源を用いることができる。 $R^2$ がH以外である場合には、対応するアルデヒド  $R^2CHO$  を同じ塩基又はホスファゼンタイプのリン含有塩基と共に用いることができる。

20

【0077】

$R^2$ 及び $R^3$ がそれぞれHを表わす場合には、アルデヒド  $RCH_2CHO$  のヒドロキシメチル化及び還元剤としての働きをするホルムアルデヒドを作用させることによって、次の反応に従って1工程で容易にトリオール  $R^1C(CH_2OH)_3$  を生成させることができる。

【化 1 3】



30

【0078】

$R^1$ が電子求引性基（例えば  $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3CO$  又は  $CF_3SO_2$ ）である場合には、塩基性触媒の存在下で、次の反応式に従って、酸化還元反応なしで直接付加反応が起こる。

【化 1 4】



【0079】

アルデヒド  $R^2CHO$  によっても同じタイプの反応が起こり、 $R^1CH_3C(CH_2OH)_3$  が得られる。

40

【0080】

ID-a 2 錯体は、ID-a 錯体において3個のYがそれぞれOであり、 $X^1$ 及び $X^2$ がそれぞれ  $CR^2R^3$ （特に  $CH_2$ ）を表わし且つ  $X^3$ がCOを表わすものであり、以下においてはこれを  $R^1C\{[CR^2R^3O-]_2CO_2-\}$ B と記す。

【0081】

ID-a 2 錯体の前駆体は、 $R^1C[CR^2R^3OH]_2CO_2H$  化合物であり、これは、  
・極性プロトン性溶媒中、例えば低級アルコール中、又はアセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒中のホウ酸アルキルと反応させることによって、IB-a 2 錯体を与えることができ、

50

・アルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウム又はジアミノアルキルアルミニウムと反応させることによって、I A l - a 2 アルミニウム錯体を形成することができ、アルコキシドが好ましい。

【0082】

$R^1$ がアルキル基である場合、前駆体 $R^1C(CH_2OH)_2CO_2H$ は、対応するトリオール $R^1C(CH_2OH)_3$ の調節された酸化、特に酵素酸化によって、得ることができる。

【0083】

$R^1$ がHである場合、前駆体 $HC(CH_2R^2OH)_2COOH$ は、アルデヒド $R^2CHO$ をマロン酸（メチル、エチル）エステルと縮合させ、次いで脱カルボキシルすることによって、得られる。

【0084】

3個のYがOであり、 $X^1$ が $CR^2R^3$ （特に $CH_2$ ）を表わし且つ $X^2$ 及び $X^3$ がそれぞれ $C=O$ であるI D - a 錯体を、以下においてはI D - a 3と記す。I D - a 3 錯体の前駆体は、化合物 $R^1C(CH_2OH)(CO_2H)_2$ であり、これは、

- ・極性溶媒中、例えば1～4個の炭素原子を有するアルコール中でホウ酸アルキル又はホウ酸と反応させることによって、ホウ素錯体を形成することができ；
- ・アルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウム又はジアミノアルキルアルミニウムと反応させることによって、I A l - a 3 アルミニウム錯体を形成することができ、アルコキシドが好ましい。

【0085】

前駆体 $R^1C(CH_2OH)(CO_2H)_2$ は、エステル $R^1C(H)(CO_2Et)_2$ とのホルムアルデヒドの異性体の1つの縮合、及び続いての脱カルボキシルを回避するような適度な温度における $R^1C(CH_2OH)(CO_2H)_2$ を与えるためのエステル官能基の加水分解によって、得られる。

【0086】

YがそれぞれOであり、2個の $X^i$ が $CR^2R^3$ （特に $CH_2$ ）を表わし且つ1個の $X^i$ が $C=NCN$ を表わすI D - a 錯体を、以下においてはI D - a 4と記す。I D - a 4 錯体の前駆体は化合物 $R^1C(CH_2OH)_2[C(NCN)OM^1]$ （ここで、 $M^1$ は例えばアルカリ金属である）であり、これは、

- ・ $-C(NCN)OH$ 基を脱離することが意図される酸の存在下でホウ酸アルキル又はホウ酸のようなホウ素源と反応させることによって、I B - a 4 錯体を形成することができ；
- ・ $-C(NCN)OH$ 基を脱離することができる酸を添加した後にアルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体I A l - a 4を形成することができ；また、
- ・2当量の塩基Nuの存在下で $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$ 又は $Al_2(SO_4)_3$ と反応させることによって、I A l - a 4 アルミニウム錯体を形成することができる〔ここで、Nuは $NuH^+X^-$ （Xはアルミニウム塩によって最初に提供されるアニオンの1つを表わす）を形成することによってアルコールタイプの水酸化物が2つの結合 $-CR_1R_2O-Al$ を形成することを可能にする塩基である〕。

【0087】

化合物 $R^1C(CH_2OH)_2[C(NCN)OM^1]$ は、次の工程を含む方法によって得ることができる。

- ・ $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2Me)$ 又は $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2Et)$ を得るための $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2H)$ のエステル化；
- ・ $R^1C(CH_2OH)_2[C(NCN)OM^1]$ を形成させるための塩 $M^1HN CN$ の作用（ここで、Mは例えばアルカリ金属である）。

【0088】

$CR^2R^3$ （特に $CHR^2$ 及び $CH_2$ ）であり且つ $X^2$ 及び $X^3$ がそれぞれ $C=NCN$ を表わすI D - a 錯体 $X^1$ を、以下においてはI D - a 5と記す。

【0089】

10

20

30

40

50

I D-a 5 錯体の前駆体は、式  $R^1C(CR^2HOH)[C(NCN)OM^1]_2$  に相当する化合物であり、これは、 $R^2CHO$  又は  $HCHO$  とマロン酸エステル  $R^1C(H)(CO_2Me)_2$  又は  $R^1C(H)(CO_2Et)_2$  とを反応させ、次いで 2 当量の塩  $M^1HNCCN$  を反応させて  $R^1C(CR^2HOH)[C(NCN)OM^1]_2$  ( $M^1$  はアルカリ金属であることができる) にすることによって得ることができる。

#### 【0090】

前駆体  $R^1C(CR^2HOH)[C(NCN)OM^1]_2$  は、

- ・ 2 個の  $C(NCN)OH$  基を遊離させるための 2 当量の酸の存在下でホウ酸アルキル又はホウ酸のようなホウ素源と反応させることによって、錯体 I B-a 5 を形成することができる；
- ・  $-C(NCN)OH$  を遊離させることができる酸を添加した後にアルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体 I A 1-a 5 を形成することができる；
- ・ 2 当量の塩基  $Nu$  の存在下で  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$  又は  $Al_2(SO_4)_3$  と反応させることによって、I A 1-a 5 アルミニウム錯体を形成することができる [ここで、 $Nu$  は  $NuH^+X^-$  ( $X$  はアルミニウム塩によって最初に提供されるアニオンの 1 つを表わす) を形成することによってアルコールタイプの水酸化物が 2 つの結合  $-CR_1R_2O-Al$  を形成することを可能にする塩基である]。

#### 【0091】

各  $Y$  基が  $O$  であり且つ各  $X$  基が  $C=NCN$  基を表わす I D-a 錯体を、以下においては I D-a 6 と記す。

#### 【0092】

I D-a 6 錯体の前駆体は化合物  $R^1C[C(NCN)OM^1]_3$  であり、これは、メタントリカルボン酸トリエステル  $HC(CO_2Me)_3$  又は  $HC(CO_2Et)_3$  のアルカリ金属塩のエステル化によって  $R^1C(CO_2Me)_3$  又は  $R^1C(CO_2Et)_3$  を与え、次いで少なくとも 3 当量の塩  $M^1HNCCN$  を作用させることによって、得ることができる。

#### 【0093】

前駆体  $R^1C[C(NCN)OM^1]_3$  は、

- ・ 3 当量の酸の存在下でホウ酸アルキル若しくはホウ酸のようなホウ素源と反応させることによって、又は  $BF_3$  若しくは  $BCl_3$  のようなハロゲン化ホウ素を作用させることによって、又は三酢酸ホウ素  $B(CH_3CO_2)_3$  を作用させることによって、錯体 I B-a 6 を形成し；
- ・  $\equiv C(NCN)OH$  を遊離させることができる酸を添加した後にアルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体 I A 1-a 6 を形成し、或は
- ・  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$  又は  $Al_2(SO_4)_3$  と反応させることによって、対応する  $M^1$  塩の沈殿を得て、アルミニウム錯体 I A 1-a 6 を形成する。

#### 【0094】

各  $Y$  基が  $O$  であり、2 個の  $X^i$  基がそれぞれ  $CR^2R^3$  基であり且つ 1 個の  $X^i$  基が  $C=C(CN)_2$  基を表わす I D-a 錯体を、以下においては I D-a 7 と記す。

#### 【0095】

I D-a 7 錯体の前駆体は、式  $R^1C(CH_2OH)_2[C[(C(CN)_2)OM^1]$  に相当する化合物であり、これは、 $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2H)$  をエステル化して  $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2Me)$  又は  $R^1C(CH_2OH)_2(CO_2Et)$  を得て、次いでマロニトリルから誘導された塩  $M^1HC(CN)_2$  を作用させることによって、得ることができる。

#### 【0096】

前駆体  $R^1C(CH_2OH)_2[C[(C(CN)_2)OM^1]$  は、

- ・  $-C[(C(CN)_2)OH]$  基を遊離させるための 1 当量の酸の存在下でホウ酸アルキル又はホウ素のようなホウ素源と反応させることによって、錯体 I B-a 7 を形成することができる；

・  $-C(NCN)OH$  を遊離させることができる酸を添加した後に、アルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体  $IA1-a7$  を形成することができ；或は

・ 2 当量の塩基  $Nu$  の存在下で  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$  又は  $Al_2(SO_4)_3$  と反応させることによって  $IA1-a7$  アルミニウム錯体を形成することができる [ここで、 $Nu$  は  $NuH^+X^-$  ( $X$  はアルミニウム塩によって最初に提供されるアニオンの 1 つを表わす) を形成することによってアルコールタイプの水酸化物が 2 つの結合  $-CR_1R_2O-Al$  を形成することを可能にする塩基である]。

#### 【0097】

各  $Y$  が  $O$  であり、1 個の  $X^i$  基が  $CR^2H$  又は  $CH_2$  基であり且つ 2 個の  $X^i$  基がそれぞれ  $C=C(CN)_2$  基である  $ID-a$  錯体を、以下においては  $ID-a8$  と記す。

#### 【0098】

$ID-a8$  錯体の前駆体は  $R^1C(CR^2HOH)[\{C[(CN)_2OM^1]\}_2]$  であり、これは、 $R^2CHO$  (又は  $HCHO$ ) とエステル  $R^1C(H)(CO_2Me)_2$  又は  $R^1C(H)(CO_2Et)_2$  とを反応させ、2 当量の塩  $M^1HC(CN)_2$  を反応させて塩  $R^1C(CR^2HOH)[\{C[(CN)_2OM^1]\}_2]$  とすることによって、得ることができる。

#### 【0099】

前駆体  $R^1C(CR^2HOH)[\{C[(CN)_2OM^1]\}_2]$  は、

・ 2 個の  $-C[(CN)_2OH]$  基を遊離させるための 2 当量の酸の存在下でホウ酸アルキル又はホウ素のようなホウ素源と反応させることによって、錯体  $IB-a8$  を形成することができ、前記の酸のアニオン及びカチオン  $M$  は、本発明の付加物を生成させるために随意に用いることができるものであり；

・  $-C(NCN)OH$  を遊離させることができる酸を添加した後にアルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体  $IA1-a8$  を形成することができ；或は

・ 2 当量の塩基  $Nu$  の存在下で  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$  又は  $Al_2(SO_4)_3$  と反応させることによって  $IA1-a8$  アルミニウム錯体を形成することができる [ここで、 $Nu$  は  $NuH^+X^-$  ( $X$  はアルミニウム塩によって最初に提供されるアニオンの 1 つを表わす) を形成することによってアルコールタイプの水酸化物が 2 つの結合  $-CR_1R_2O-Al$  を形成することを可能にする塩基である]。

#### 【0100】

各  $Y$  が  $O$  であり且つ 3 個の  $X$  基がそれぞれ  $C=(CN)_2$  基を表わす  $ID-a$  錯体を、以下においては  $ID-a9$  と記す。

#### 【0101】

$ID-a9$  錯体の前駆体は化合物  $R^1C\{[C[(CN)_2OM^1]]_3\}$  であり、これは、メタントリカルボン酸トリエステル  $HC(CO_2Me)_3$  又は  $HC(CO_2Et)_3$  のアルカリ金属塩のエステル化によって  $R^1C(CO_2Me)_3$  又は  $R^1C(CO_2Et)_3$  を与え、次いで少なくとも 3 当量の塩  $M^1HC(CN)_2$  を作用させて  $R^1C\{[C[(CN)_2OM^1]]_3\}$  を生成させることによって、得ることができる。

#### 【0102】

前駆体  $R^1C\{[C[(CN)_2OM^1]]_3\}$  は、

・ 3 個の  $-C[(CN)_2OH]$  を遊離させるための 3 当量の酸の存在下でホウ酸アルキル若しくはホウ酸のようなホウ素源と反応させることによって、錯体  $IB-a9$  を得ることができ、後者はまた、 $BF_3$  若しくは  $BCl_3$  のようなハロゲン化ホウ素又は三酢酸ホウ素  $B(CH_3CO_2)_3$  を作用させることによって得ることもでき；

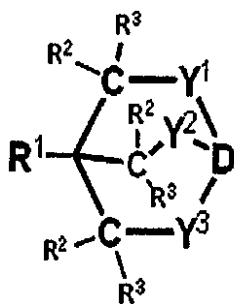
・  $-C(NCN)OH$  を遊離させることができる酸を添加した後にアルミニウムアルコキシド又は水酸化アルミニウムと反応させることによって、アルミニウム錯体  $IA1-a9$  を形成することができ；或は

・  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlF_3$  又は  $Al_2(SO_4)_3$  と反応させることによって、対応する  $M^1$  塩の沈殿を得て、アルミニウム錯体  $IA1-a9$  を形成することができる。

## 【0103】

別の類の錯体としては、各Y基が窒素原子を含み且つ3個のX基が $\text{C R}^2\text{R}^3$ 基である錯体（以下、ID-bと記す）、特に各X基が $\text{CH}_2$ 基である錯体がある。これらの錯体は、次式に相当する。

## 【化15】



ID-b

10

## 【0104】

このY基は、次のものである； $>\text{N}(\text{C}\equiv\text{N})$ 、 $>\text{N}(\text{COR}_\text{F})$ 、 $>\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^4)$ 、 $>\text{N}(\text{SO}_2\text{NR}^4_2)$ 、 $>\text{NR}^4$ 、 $>\text{N}(\text{COR}^4)$ 及び $>\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})$ 。

## 【0105】

一般的に、窒素原子含有Y基を少なくとも1個有する有機前駆体は、 $\equiv\text{C}-\text{CN}$ 基又は $-\text{C R}^2\text{R}^3(\text{OH})$ 基を有する化合物から得ることができる。

20

## 【0106】

第1の実施態様に従えば、触媒の存在下において水素によって又は $\text{LiAlH}_4$ によって $\equiv\text{C}-\text{CN}$ 基を水素化することによって、 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基が得られる。得られた $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基は、アミン基の窒素原子に結合する $\text{R}'\text{CO}$ 、 $\text{R}_\text{F}\text{CO}$ 、 $\text{R}'\text{SO}_2$ 、 $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2$ 又は $\text{CN}$ 基の親電子基で変性することによって、本発明のリガンドを与えることができる。

## 【0107】

別の実施態様に従えば、ある種のID-a錯体の調製について挙げた少なくとも1個のOH基を有する前駆体の1つが用いられ、 $-\text{C R}^2\text{R}^3(\text{OH})$ 基のOH基が脱離基 $\text{R}^{10}$ に置き換えられて、 $-\text{C R}^2\text{R}^3\text{R}^{10}$  {ここで、 $\text{R}^{10}$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{R}^{11}\text{SO}_3$ 、 $\text{R}^3\text{R}^4\text{N SO}_3$ 及び $\text{R}_\text{F}\text{SO}_3$ （ここで、 $\text{R}_\text{F}$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は上で定義した通りであり、 $\text{R}^{11}$ はRについて上で定義した基から選択される）から選択される}を与え、次いでこれを窒素含有求核性化合物、例えば $\text{NH}_3$ 、又は求核性アニオンの塩、例えば $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}^-$ 、 $(\text{HCO})_2\text{N}^-$ 、 $\text{R}'\text{CONH}^-$ 、 $\text{R}_\text{F}\text{CONH}^-$ 、 $\text{R}'\text{SO}_2\text{NH}^-$ 、 $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{NH}^-$ 、 $\text{NCNH}^-$ 及び $\text{NCN}^{2-}$ の塩と反応させる。 $\text{NH}_3$ の作用によってアミンが得られ、これはニトリル基の水素化によって得られるアミンと同様に処理することができる。 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}^-$ 又は $(\text{HCO})_2\text{N}^-$ のような求核性アニオンの塩を作用 {ガブリエル (Gabriel) 法} させた後に、加水分解することにより、 $\text{NH}_2$ 基が放出される。上に挙げた他の求核性アニオンの塩を作用させることにより、所望のY基が直接得られる。

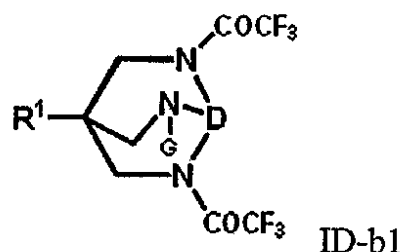
30

40

## 【0108】

3個のX基がそれぞれ $\text{CH}_2$ 基を表わし且つ3個のY基がそれぞれ $\text{NCOCF}_3$ であるID-b錯体は、次式に相当する。

【化 1 6】



ここで、GはC O C F<sub>3</sub>である。

10

【0 1 0 9】

I D - b 1 錯体の前駆体は、R<sup>1</sup>C[CH<sub>2</sub>N(H)C O C F<sub>3</sub>]<sub>3</sub>化合物であり、これは、  
・低炭素原子数のアルコール、アセトニトリル、アセトン又はTHFのような溶媒中でホウ酸アルキルと反応させることによってI B - b 1 錯体を与えることができ；

・アルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウム、トリス(ジアルキル)アルミニウム又は水酸化アルミニウムと反応させることによってアルミニウム錯体I A l - b 1 を形成することができる；又は

・3当量の塩基Nuの存在下でA l C l<sub>3</sub>、A l B r<sub>3</sub>、A l F<sub>3</sub>又はA l<sub>2</sub>(S O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と反応させることによって、I A l - b 1 アルミニウム錯体を形成することができる（ここで、Nuは2つの結合-CH<sub>2</sub>-N(C O C F<sub>3</sub>)-A lの形成を可能にする塩基である）。

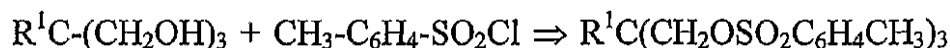
20

【0 1 1 0】

前駆体R<sup>1</sup>C[CH<sub>2</sub>N(H)C O C F<sub>3</sub>]<sub>3</sub>は、次の反応によって得ることができる。

・W. Stetter及びH. Bockmannによって報告された方法（Chemische Berichte, (1951), 84 834-9）に従った次式：

【化 1 7】



の反応；

・THF中でのL i HとC F<sub>3</sub>C O N H<sub>2</sub>との反応；

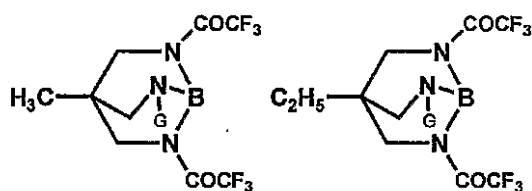
30

・水素を排出させた後の周囲温度におけるC H<sub>3</sub>C (C H<sub>2</sub>O S O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の添加。

【0 1 1 1】

R<sup>1</sup>がC H<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である場合、ホウ素錯体は次式に相当する。

【化 1 8】



40

ここで、Gは-C O C F<sub>3</sub>である。

【0 1 1 2】

R<sup>1</sup>がHである化合物I D - b 1 は、化合物H C [C H<sub>2</sub>N H<sub>2</sub>]<sub>3</sub>とC F<sub>3</sub>C O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>とを反応させることによって調製された前駆体H C [C H<sub>2</sub>N H (C O C F<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>から得られる。

【0 1 1 3】

前記前駆体を、

・非プロトン性溶媒中でホウ酸アルキルと接触させることによって、I B - b 1 タイプのホウ素錯体を得ることができ；

・アルミニウム源と接触させることによって、I A l - b 1 タイプのアルミニウム錯体を

50

得ることができる。

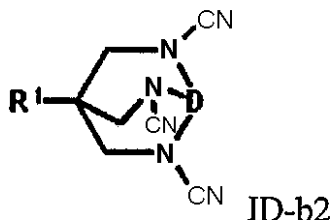
【0114】

トリアミン $\text{HC}[\text{CH}_2\text{NH}_2]_3$ は、商品として入手できるトリシアノメチド $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ と水素化リチウムアルミニウム $\text{LiAlH}_4$ との反応させ、次いで水酸化リチウムの水溶液中に取り出すことによって、得ることができる。

【0115】

3個のY基が $\text{NCN}$ であるID-b錯体は次式：

【化19】



10

に相当し、様々な有機前駆体から得ることができ、前駆体をホウ素源と反応させることによってIB-b2錯体が得られ、アルミニウム源と反応させることによってIAL-b2錯体が得られる。

【0116】

第1の実施態様において、前記有機前駆体は、トリアミン $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ （上に示したように $\text{R}^1\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_3$ の還元によって得られる）とシアノイミダゾール（3当量）とを反応させることによって調製される。

20

【0117】

第2の実施態様において、有機前駆体は、3当量の窒素含有求核性化合物 $(\text{M}^1)^+[\text{HCN}]^-$ （ $\text{M}^1$ が一価の場合）又は $(\text{M}^1)^{2+}[\text{NCN}]^{2-}$ （ $\text{M}^1$ が二価の場合）と塩化物 $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ とを反応させることによって調製される。前記塩化物は、 $\text{R}^1=\text{CH}_3$ については商品として入手できる物質である。 $\text{R}^1\neq\text{CH}_3$ の時、塩化物 $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ は、トリオール $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ を塩素化剤、例えば $\text{PCl}_3$ で処理することによって得ることができる。この第2の実施態様において、塩化物の代わりに臭化物又はヨウ化物を用いることができる。臭化物及びヨウ化物はもっと反応性が高く、 $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ と臭素化剤又はヨウ素化剤とを反応させることによって得ることができる。塩素置換反応は、DMF中又は軽質アルコール（ $\text{MeOH}$ 若しくは $\text{EtOH}$ ）中で $65^\circ\text{C}$ 程度の媒体温度において実施される。

30

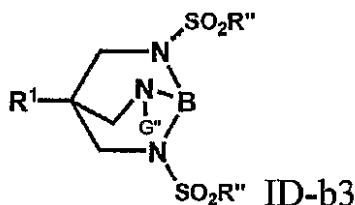
【0118】

第3の実施態様において、化合物 $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^{12}\text{SO}_3)_3$ （ここで、 $\text{R}^{12}$ は $\text{R}$ 、 $\text{R}^3\text{R}^4\text{N}$ 又は上で与えた意味を持つ $\text{R}_F$ である）は、第3級塩基の存在下で $\text{R}^1\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ に $\text{R}^{12}\text{SO}_3\text{F}$ 、 $\text{R}^{12}\text{SO}_3\text{Cl}$ 又は $(\text{R}^{12}\text{SO}_2)_2$ を作用させ、次いで得られた化合物を $\text{M}^+[\text{HNCN}]^-$ （ここで、 $\text{M}$ は $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、オニウムである）又は $\text{CaNCN}$ と反応させることによって有機前駆体を得ることによって、調製される。

【0119】

3個のY基が $\text{NSO}_2\text{R}''$ であるID-b錯体は次式：

【化20】



40

（ここで、 $\text{G}''$ は $\text{R}''\text{SO}_2$ であり、 $\text{R}''$ は $\text{R}$ 、 $\text{R}^3\text{R}^4\text{N}$ 又は $\text{R}_F$ である）

50

に相当し、様々有機前駆体から得ることができ、有機前駆体をホウ素源（例えばホウ酸又はそのエステル）と反応させることによって I B - b 3 錯体が得られ、アルミニウム源と反応させることによって I A 1 - b 3 錯体が得られる。

【0120】

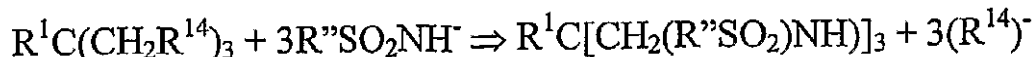
第1の実施態様において、有機前駆体は、3当量の親電子源  $R''SO_2E$ （ここで、E は Cl、I m、 $R''SO_3$  である）と前記のトリアミン  $R^1C(CH_2NH_2)_3$  とを反応させることによって調製される。

【0121】

第2の実施態様において、有機前駆体は、次の反応：

【化21】

10



に従い、化合物  $R^1C(CH_2R^{14})_3$  {ここで、 $R^{14}$  は Cl、Br、I 又は  $R^E SO_3$  ( $R^E$  は好ましくは  $CH_3$ 、 $CF_3$  又は  $CH_3C_6H_4$  である) を表わす} とアルカリ金属塩又はオニウム塩の形の窒素含有アニオン (3当量)  $R''SO_2NH^-$  とを反応させることによって調製される。

【0122】

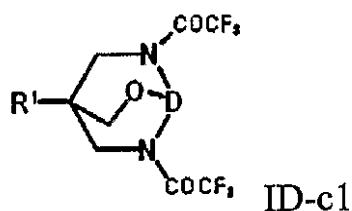
別の類の錯体としては、少なくとも1個の Y 基が O であり且つ少なくとも1個の Y 基が窒素原子を含む錯体 (以下、I D - c と記す) がある。

20

【0123】

1個の  $Y^i$  基が O であり且つ2個の  $Y^i$  基が  $2NCOCF_3$  である I D - c 錯体は、次式に相当する。

【化22】



30

【0124】

I D - c 1 錯体の前駆体は、ジアミン  $HOCH_2C(R^1)(CH_2NH_2)_2$  (ここで、 $R^1$  はアルキルである) とトリフルオロ酢酸エチルとをアセトニトリル中で反応させることによって、得ることができる。

【0125】

前駆体とホウ素源 (又はアルミニウム源) とを反応させることによって、錯体 I B - c 1 (I A 1 - c 1) が得られる。

【0126】

ジアミンは、次の工程を含む方法によって、得ることができる。

40

・ J. Dunhamらによって発表された方法 [Synthesis, (2006), 680-686] により、ホウ水素化ナトリウム  $NaBH_4$  をアルデヒド  $O=CHR^1$  とマロノニトリルとの混合物と反応させることによる、アルキルマロノニトリル  $R^1HC(CN)_2$  の調製；

・  $R^1C(CH_2R^2OH)(CN)_2$  (ここで、 $R^2$  は上に与えた定義を有する) を得るための、DBUのような強塩基を触媒として用いたアルキルマロノニトリル  $R^1HC(CN)_2$  とアルデヒド  $O=CHR^2$  との反応；

・ ジアミン  $HOCH_2C(R^1)(CH_2NHR^2)_2$  を得るための  $R^1C(CH_2R^2OH)(CN)_2$  と  $LiAlH_4$  との反応、又は水素による還元。

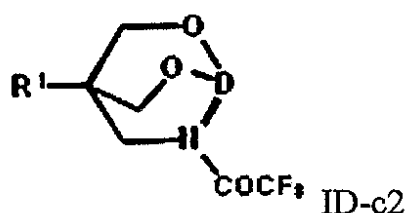
【0127】

2個の  $Y^i$  基がそれぞれ O であり且つ1個の  $Y^i$  基が  $NCOCF_3$  である I D - c 錯体は

50

次式：

【化 2 3】



に相当し、様々な有機前駆体から、これをホウ素源[例えば  $B(OCH_3)_3$ ]又はアルミニウム源と反応させることによって、得ることができる。

【0128】

第1の実施態様において、前記有機前駆体は、次の工程を含む方法によって得られる。

- ・ トリス(ヒドロキシメチル)アルカン(その2個のOHが例えばカーボネートの形で保護されたもの)とOHを脱離基に置き換える試薬との反応( $R^{13}$ は $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 又は $R^{11}SO_3$ を表わす)、及びGabriel反応(例えばビス(ホルミル)イミドのアルカリ金属塩に対するもの)、
- ・ アミノジオールを得るためのカーボネート及びホルミル結合の加水分解、
- ・ トリフルオロアセチル基をアミンに結合させるための $CF_3COOC_2H_5$ との反応。

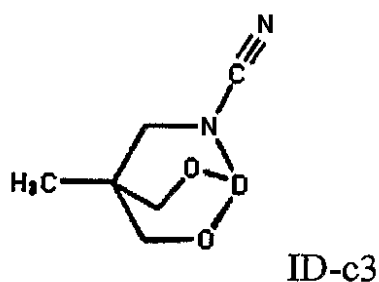
【0129】

別の実施態様において、 $R^1$ がHであるアミノジオールは、シアノ酢酸メチル又はエチル $NCC(CH_2OH)_2CO_2Me$ 又は $NCC(CH_2OH)_2CO_2Et$ をヒドロキシメチル化し、次いで加水分解—脱カルボキシルによって $HC(CH_2OH)_2(CN)$ を得て、そして水素又は $LiAlH_4$ で還元して $HC(CH_2OH)_2(CH_2NH_2)$ を得ることによって、調製することができる。

【0130】

2個の $Y^i$ 基がそれぞれOであり且つ $Y^i$ 基がNCNであるID-c錯体は、次式：

【化 2 4】



に相当し、N-シアノイミダゾールとID-c2錯体の調製について上記したアミノジオールとの反応によって得られる有機前駆体から調製することができる。

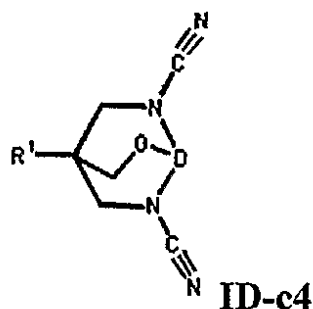
【0131】

前記前駆体を次いで、ホウ素源[例えば  $B(OCH_3)_3$ ]又はアルミニウム源と接触させる。

【0132】

1個の $Y^i$ 基がOであり且つ2個の $Y^i$ 基がそれぞれNCNであるID-c錯体は、次式：

【化 2 5】



10

に相当し、次の工程を含む方法によって調製された有機前駆体から得ることができる。

- ・アルキルマロノニトリル  $R^1HC(CN)_2$  をメタノール源  $H_2C=O$  によってヒドロキシメチル化し；
- ・得られたヒドロキシメチル化モノアルキルマロノニトリルを  $H$  又は  $LiAlH_4$  によって還元してジアミノアルコールを得て；
- ・このジアミノアルコールを、 $N$ -シアノイミダゾール（2当量）（これ自体は、 $CNB$ とイミダゾールとの反応によってその場で得られる）と反応させる。

【0133】

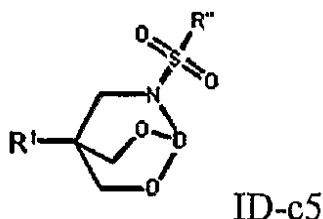
前記前駆体を次いで、ホウ素錯体を得るために、ホウ素源〔例えば1当量の  $B(OCH_3)_3$ 〕と又はアルミニウム源と接触させる。

20

【0134】

別の下位の類の  $ID-c$  錯体としては、2個の  $Y^i$  基がそれぞれ  $O$  であり且つ1個の  $Y^i$  基が  $NSO_2R''$ （ここで、 $R''$  は  $R$ 、 $R^3R^4N$  又は  $R_F$  である）である錯体があり、これは、次式に相当する。

【化 2 6】

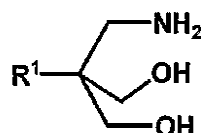


30

【0135】

第1の実施態様において、 $ID-c5$  錯体の有機前駆体は、2当量の親電子源  $R''SO_2E$ （ここで、 $E$  はクロリド及びイミダゾリル  $C_3H_3N_2$ —又は  $R''SO_3-$ —である）と次式：

【化 2 7】



40

に相当するアミノジオールとを反応させることによって、得ることができる。

【0136】

第2の実施態様に従えば、 $ID-c5$  錯体の有機前駆体は、次の工程を含む方法によって、調製することができる。

- ・化合物  $R^1C(CH_2OH)_2[CH_2R^{13}]$ （ここで、 $R^{13}$  は  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  又は  $R''SO_3$  を表わす）を調製する；
- ・化合物  $R^1C(CH_2OH)_2[CH_2R^{13}]$  と化合物  $MJ$ （ここで、 $J$  はアニオン  $R''SO_2NH^-$  を表わし、 $M$  はアルカリ金属カチオン又はオニウムカチオンであり、このオニウム

50

カチオンは、アミド  $R''SO_2NH^2$  と第 3 級塩基とを接触させることによって得られるカチオンである) と反応させる。

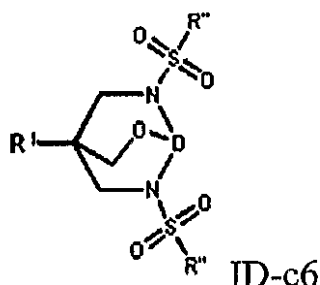
【0137】

$R^1C(CH_2OH)_2[CH_2R^{13}]$  の OH 基を慣用の反応成分、例えばヒンダードシラン、環状若しくは非環状アセタール、環状カーボネート、*tert*-ブトキシカーボネート基、及びボロン酸で保護するのが好ましいだろう。

【0138】

1 個の  $Y^i$  基が O であり且つ 2 個の  $Y^i$  基がそれぞれ  $NSO_2R''$  (ここで、 $R''$  は R、 $R^3R^4N$  又は  $R_F$  である) を表わす IID-c 錯体は、次式：

【化 28】



10

に相当し、上記のジアミンモノアルコール  $R^1H(CH_2OH)(CH_2NH_2)_2$  と化合物  $R''SO_2E$  (ここで、E は Cl、Im 又は  $R''SO_3$  である) とを反応させることによって得られる有機前駆体から、得ることができる。

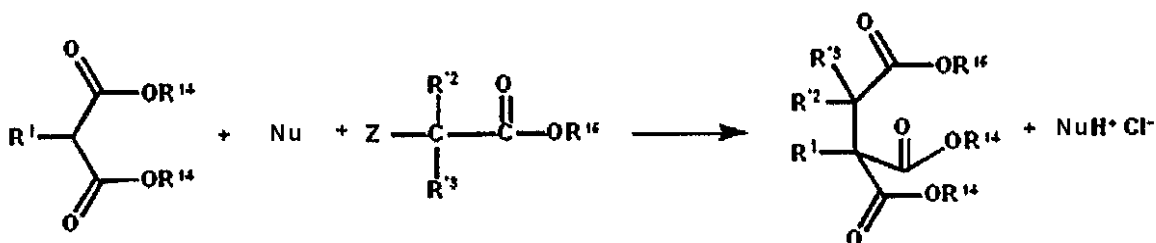
【0139】

得られた化合物を、 $B(OH)_3$  若しくはそのエステルのようなホウ素源又はアルミニウム源と接触させる。

【0140】

II-D 錯体の前駆体 (PTE と記す) は、式  $R^1C(COOR^{14})_2(CR^2R^3-COOR^{15})$  (ここで、Z は Cl、I 又は Br であり、 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は低級アルキル基であり、これらは好ましくは同一のものであり、より特定的にはメチル又はエチル基である) に相当するトリエステル (TE) から、得ることができる。トリエステル TE は、次の反応式に従って、得ることができる。ここで Nu は塩基である。

【化 29】



20

30

40

【0141】

TE 化合物は、 $X^iY^i$  対が同じである様々な錯体についての前駆体を調製することを可能にする。各 Y 基が O である IID 錯体を、IID-a と記す。これらの PTE 前駆体は、TE 化合物と反応成分  $QHM^1$  (ここで、 $M^1$  はアルカリ金属であり、Q は  $>O$ 、 $>NCN$  及び  $C(CN)_2$  から選択される基である) とを反応させることによって、得られる。得られる PTE 前駆体の一般式を、下記の表に示す。

【表 1】

| Q          | 反応成分          | PTE                                                   |
|------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| $>O$       | $M^1OH$       | $R^1C(COOM^1)_2(CR'^2R'^3-COOM^1).$                   |
| $>NCN$     | $M^1NH-CN$    | $R^1C[C(NCN)OM^1]_2[CR'^2R'^3-C(NCN)OM^1].$           |
| $>C(CN)_2$ | $M^1HC(CN)_2$ | $R^1C\{C[C(CN)_2]OM^1\}_2[CR'^2R'^3-C[C(CN)_2]OM^1].$ |

10

## 【0142】

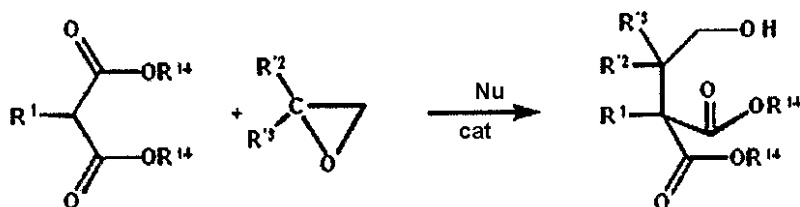
II-D 錯体の他の前駆体（PDLと記す）は、モノアルコールジエステル（DL） $R^1C(COOR^{14})_2(CR'^2R'^3-CR^2R^3OH)$ （2 個の  $R^{14}$  基は同じ低級アルキル基、より特定的にはメチル又はエチル基である）から、得ることができる。PDL 前駆体は、II D-a タイプの錯体を調製するのにも有用である。

## 【0143】

$R^2$  及び  $R^3$  基のいずれかが H である場合、DL 化合物は、下記の反応式に従って、塩基 Nu 及び触媒 Cat の存在下で、調製することができる。

20

## 【化 30】



## 【0144】

$R^2$  及び  $R^3$  基が H 以外のものである DL 化合物は、オキシランを適当な環状カーボネート（特にエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート）に置き換えることによって、得ることができる。

30

## 【0145】

DL 化合物は、2 つの  $X^iY^i$  対が同じものである各種錯体についての前駆体を調製することを可能にする。これらの前駆体は、DL 化合物と反応成分  $QH M^1$ （ここで、 $M^1$  はアルカリ金属であり、Q は  $>O$ 、 $>NCN$  及び  $C(CN)_2$  から選択される基である）とを反応させることによって得られる。得られる PTE 前駆体の一般式を、下記の表に与える。

【表 2】

| Q                   | 反応成分                               | PTE                                                                                                                                          |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| >O                  | M <sup>1</sup> OH                  | R <sup>1</sup> C(COOM <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> OH).                   |
| >NCN                | M <sup>1</sup> NH—CN               | R <sup>1</sup> C[C(NCN)OM <sup>1</sup> ] <sub>2</sub> (CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> OH)                |
| >C(CN) <sub>2</sub> | M <sup>1</sup> HC(CN) <sub>2</sub> | R <sup>1</sup> CC[C(CN) <sub>2</sub> ]OM <sup>1</sup> ] <sub>2</sub> (CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> OH) |

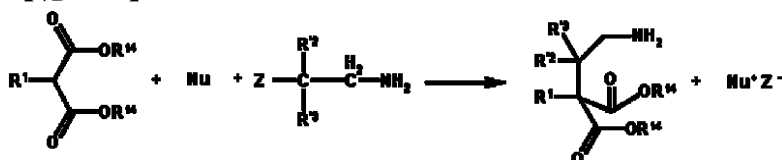
10

## 【0146】

IID錯体の他の前駆体（PDMと記す）は、モノアミン二酸（DM）R<sup>1</sup>C(COOR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(CR<sup>1'2</sup>R<sup>1'3</sup>—CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>NH<sub>2</sub>)（ここで、2個のR<sup>14</sup>基は同じ低級アルキル基、より特定のにはメチル又はエチル基である）から、得ることができる。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>基がそれぞれHである場合、DM化合物は、次の反応式（ここで、ZはI、Br又はClである）に従って、塩基Nu<sup>-</sup>の存在下で調製することができる。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>基の少なくとも1つがH以外のものであるDM化合物は、式Z—CR<sup>1'2</sup>R<sup>1'3</sup>—CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>NH<sub>2</sub>の好適なハロゲン化アミンを選択することによって、得ることができる。

20

## 【化 3 1】



## 【0147】

DM化合物は、2つのX<sup>i</sup>Y<sup>i</sup>対が同じものである各種錯体についての前駆体を調製することを可能にする。これらの前駆体は、DM化合物と反応成分QH<sup>1</sup>M<sup>1</sup>（ここで、M<sup>1</sup>はアルカリ金属であり、Qは>O、>NCN及びC(CN)<sub>2</sub>から選択される基である）とを反応させることによって得られる。得られるPTE前駆体の一般式を、下記の表に与える。Y基の少なくとも1つがOであり且つY基の少なくとも1つがN原子を含むIID錯体を、IID—cと記す。

30

【表 3】

| Q                   | 反応成分                               | PTE                                                                                                                                          |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| >O                  | M <sup>1</sup> OH                  | R <sup>1</sup> C(COOM <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> ).     |
| >NCN                | M <sup>1</sup> NH—CN               | R <sup>1</sup> C[C(NCN)OM <sup>1</sup> ] <sub>2</sub> [CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> OH]                |
| >C(CN) <sub>2</sub> | M <sup>1</sup> HC(CN) <sub>2</sub> | R <sup>1</sup> C{[C(CN) <sub>2</sub> ]OM <sup>1</sup> ] <sub>2</sub> [CR <sup>1'2</sup> R <sup>1'3</sup> —CR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> OH] |

40

## 【0148】

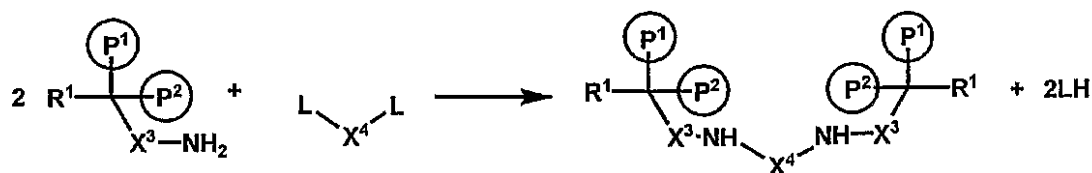
一般的に、IIID錯体の前駆体は、対応するIID錯体の前駆体2分子をカップリングすることによって、得ることができる。同様に、IVD錯体の前駆体は、対応するIID錯体の前駆体2分子をカップリングすることによって、得ることができる。

50

【0149】

例えば、IIID錯体の前駆体は、次の反応式に従って、得ることができる。

【化32】

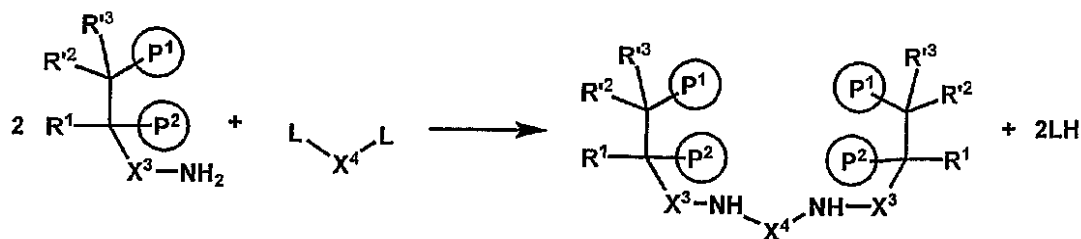


【0150】

10

IIID錯体の前駆体は、次の反応式に従って得ることができる。

【化33】



20

【0151】

上記の2つの反応式において、

- ・  $\text{X}^4$ は $>\text{C}=\text{O}$ 、 $>\text{C}=\text{NCN}$ 又は $>\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $>\text{SO}_2$ 又は $>\text{C}=\text{S}$ を表わす；
- ・  $\text{L}$ は脱離基、例えば $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、又はイミダゾリル、トリアゾリル若しくはスクシンイミジル基を表わす。 $\text{L}$ が $\text{Cl}$ 又は $\text{Br}$ である場合には、塩基 $\text{Nu}$ を加えて除去が容易な $\text{NuH}^+\text{Cl}^-$ 又は $\text{NuH}^+\text{Nu}^-$ を形成させるのが有利である；
- ・  $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{1''}$ 及び $\text{X}^3$ は上で与えた意味を持つ；
- ・  $\text{P}^1$ 及び $\text{P}^2$ はそれぞれ、セグメント $\text{X}^1\text{Y}^1$ 及び $\text{X}^2\text{Y}^2$ の前駆体基、例えばプロトン化された形 $\text{X}^1\text{Y}^1\text{H}$ 及び $\text{X}^2\text{Y}^2\text{H}$ を表わす。

30

【0152】

$>\text{X}^1$ 又は $>\text{X}^2$ が $>\text{O}$ である場合、対応する基 $\text{P}^1$ 又は $\text{P}^2$ は、 $\text{C}(=\text{O})\text{OM}'$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 又は $\text{C}(=\text{O})\text{OC}_5\text{H}_5$ であることができる。

【0153】

$>\text{X}^1$ 又は $>\text{X}^2$ が $>\text{C}=\text{NCN}$ である場合、対応する基 $\text{P}^1$ 又は $\text{P}^2$ は、 $\text{C}(=\text{NCN})\text{OM}'$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 又は $\text{C}(=\text{O})\text{OC}_5\text{H}_5$ であることができる（それから出発する $\text{NCN}$ への変換は、 $\text{HNCN}-$ 、 $\text{C}(=\text{NCN})\text{OCH}_3$ 又は $\text{C}(=\text{NCN})\text{OC}_5\text{H}_5$ との反応によって成される）。

【0154】

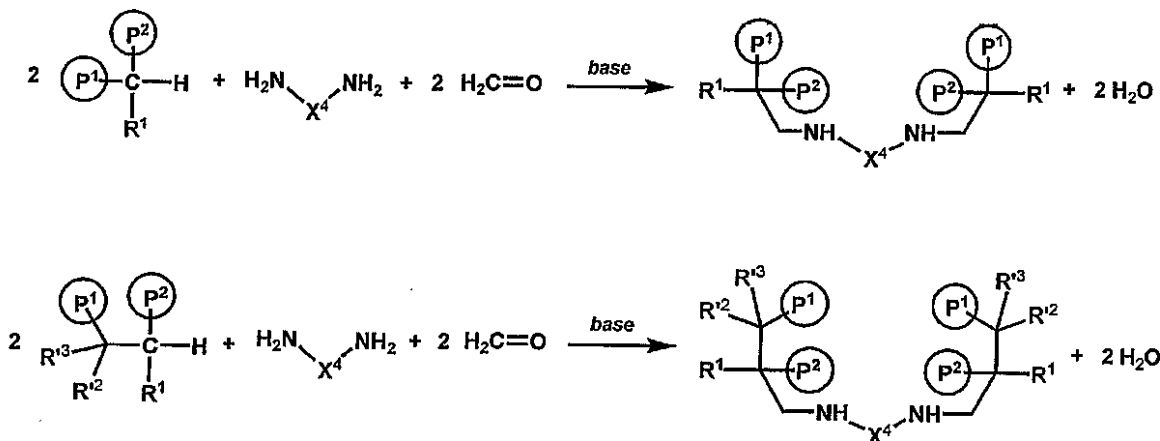
$>\text{X}^1$ 又は $>\text{X}^2$ が $>\text{N}-\text{C}(\text{CN})_2$ である場合、対応する基 $\text{P}^1$ 又は $\text{P}^2$ は、 $\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]\text{OM}'$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OC}_5\text{H}_5$ であることができる（それから出発する $\text{C}(\text{CN})_2$ への変換は、 $\text{HC}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]\text{OCH}_3$ 又は $\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]\text{OC}_5\text{H}_5$ との反応によって成される）。

40

【0155】

$\text{X}^3$ が $\text{CH}_2$ であるIIID及びIVD錯体は、それぞれ下記の反応式に従ったアミドメチル化反応によって、調製することができる。

【化 3 4】



10

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{P}^1$ 、 $\text{P}^2$ 及び $\text{X}^4$ は上に与えた意味を持ち、 $\text{X}^4$ は $>\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 以外のものである。

【実施例】

【0156】

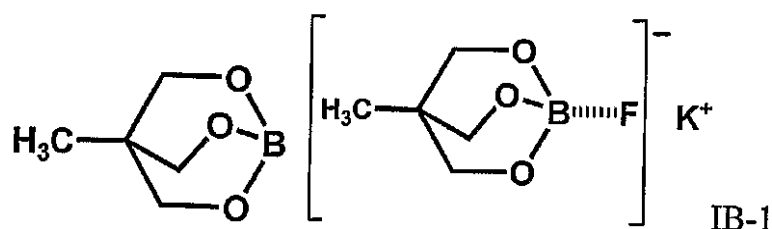
以下、実施例によって本発明を例示するが、しかし本発明はそれらに限定されるものではない。

20

【0157】

例 1

【化 3 5】



30

【0158】

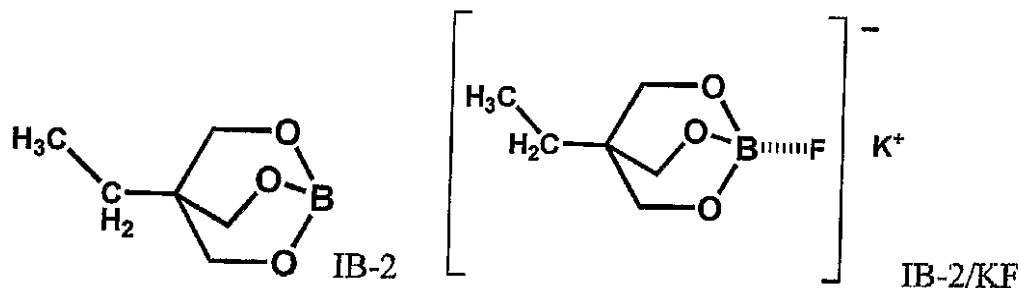
商品として入手できるトリメチロールエタン $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  15 g にホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$  7.72 g を加え、この混合物をエタノール 60 ミリリットル中に電磁式で攪拌しながら溶解させて、化合物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3\text{B}$  (IB-1) を生成させる。フッ化カリウム 7.253 g を添加する。このフッ化物はエタノール中に不溶性であるが、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3\text{B}$  錯体の存在下では素早く溶解して付加物 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3\text{BF}]^- \text{K}^+$ を生成する。回転式蒸発器を用いて溶媒を除去して、白色結晶質粉体を得た。この付加物の溶解度は、ジメチルホルムアミド (DMF) 中で 2.7 g / リットルだった。

【0159】

40

例 2

## 【化 3 6】



10

## 【0160】

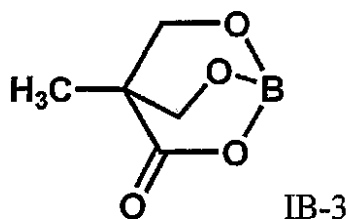
商品として入手できる 2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール (1,1,1-トリメチロールプロパン)  $C_2H_5C(CH_2OH)_3$  20 g に、メタノール 75 ミリリットル中のホウ酸メチル  $B(OCH_3)_3$  15.49 g を、電磁式で攪拌しながら加える。かなりの冷却が観察され、トリオールが溶解する。溶媒を蒸発させて除去した後に、三環式錯体  $C_2H_5C(CH_2O)_3B$  (IB-2) が白色固体の形で得られた。無水エタノール 60 ミリリットル中のこの錯体 10 g にフッ化カリウム 4.09 g を加え、このフッ化カリウムを素早く溶解させて付加物  $K^+[C_2H_5C(CH_2O)_3BF]^-$  を生成させる。回転式蒸発器を用いて溶媒を除去して、白色結晶質粉体得られた。IB-2/KF 付加物の溶解度は、ジメチルホルムアミド (DMF) 中で 17 g/リットルだった。

20

## 【0161】

例 3

## 【化 3 7】



30

## 【0162】

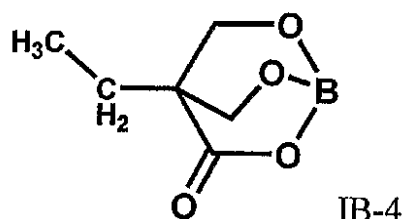
商品として入手できる 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸  $CH_3C(CH_2OH)_2CO_2H$  12 g に、95%エタノール 75 ミリリットル中のホウ酸エチル  $B(OC_2H_5)_3$  13.061 g を、電磁式で攪拌しながら加える。得られた透明溶液を回転式蒸発器を用いて真空下で蒸発させ、プライマリ真空下で 75℃において乾燥を続ける。シロップ状の塊が白色固体になる。これを単離する(定量的収率)。これは式  $CH_3C[(CH_2O)_2(CO_2-)]B$  (IB-3) に相当するものだった。この錯体 6 g を無水ジメチルホルムアミド (DMF) 25 ミリリットル中に溶解させて、透明溶液を得る。プライマリ真空下で 150℃において乾燥させたフッ化カリウム 2.46 g を添加する。DMF 中に完全に不溶性の KF が素早く溶解し、付加物  $K^+\{CH_3C[(CH_2O)_2(CO_2-)]BF\}^-$  を形成した。

40

## 【0163】

例 4

【化 3 8】



【0164】

10

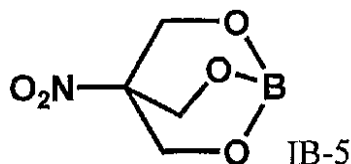
商品として入手できる 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) 酪酸  $C_2H_5C(CH_2OH)_2CO_2H$  15 g に、メタノール 75 ミリリットル中のホウ酸メチル  $B(OCH_3)_3$  10.52 g を、電磁式で攪拌しながら加える。得られた透明溶液を回転式蒸発器を用いて真空下で蒸発させる。シロップ状の塊が白色固体になる。これを単離する (定量的収率)。これは式  $C_2H_5C[(CH_2O-)_2(CO_2-)]B$  (IB-4) に相当するものだった。この錯体 8 g を無水ジメチルホルムアミド (DMF) 25 ミリリットル中に溶解させて、透明溶液を得る。プライマリ真空下で 150 °C において乾燥させたフッ化カリウム 2.98 g を添加する。付加物  $K^+\{C_2H_5C[(CH_2O-)_2(CO_2-)]BF\}^-$  の無色透明溶液が得られた。

【0165】

例 5

20

【化 3 9】



【0166】

メタノール 65 ミリリットル中にホウ酸 8.183 g を含有させた溶液に、商品として入手できるトリス (ヒドロキシメチル) ニトロメタン  $NO_2C(CH_2OH)_3$  20 g を加える。黄色溶液を蒸発させて、式  $NO_2C(CH_2O-)_3B$  (IB-5) のベージュ色の固体を得る。メタノール 60 ミリリットル中の個の化合物 12 g に、商品として入手できるフッ化テトラエチルアンモニウム二水和物  $(C_2H_5)_4NF \cdot 2H_2O$  13.99 g を加え、生成する水と反応させるための 2, 2-ジメトキシプロパン  $CH_3C(OCH_3)_2CH_3$  16 g も加える。透明黄色溶液を蒸発させて、無水固体の形の付加物  $(C_2H_5)_4N^+[NO_2C(CH_2O-)_3BF]^-$  を得る。この塩は、ジクロロメタン、アセトニトリル、DMF、ジメチルアセトアミド、DMSO、N-メチルピロリジノン (NMP) 又は  $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエン等の極性溶媒中に可溶だった。

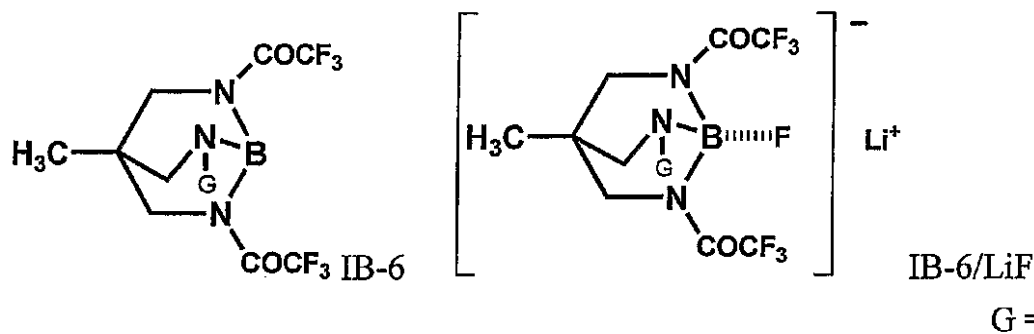
30

【0167】

例 6

40

【化 4 0】



10

【0168】

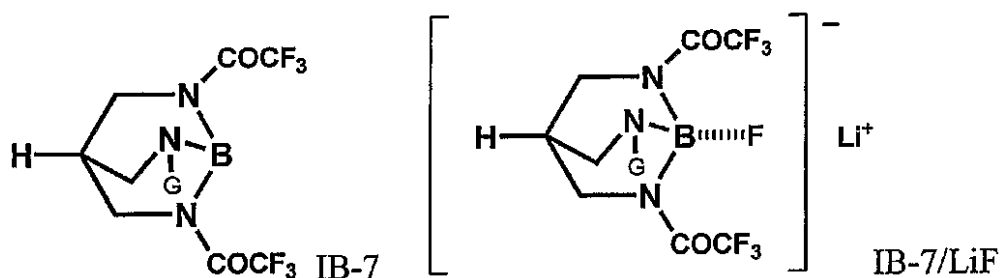
Stetter及びBockmannの方法 (W. Stetter and H. Bockmann, Chemische Berichte, (1951), 84 834-9) に従い、トリメチロールエタン及びピリジン中の塩化トルエンスルホンから出発して、スルホン酸エステル  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  を調製する。テトラヒドロフラン400ミリリットル中にトリフルオロアセトアミド  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  44 gを含有させた溶液に、 $\text{LiH}$  6.2 gを加える。水素を排出させた後に、この懸濁液に、上で調製したスルホン酸エステル75 gを、常温において電磁式で攪拌しながら、少しずつ添加する。さらに水素を排出させる。2時間後に、この懸濁液を蒸発させ、混合物を硫酸水素アンモニウム60 gを添加した水500ミリリットル中に取り出す。この溶液を、300ミリリットルずつのエチルエーテルで3回抽出する。抽出液を一緒にして蒸発させ、トルエン-アセトニトリルの混合物から再結晶して、錯化剤  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{COCF}_3)_3$  42 gが得られた (収率80%)。この錯化剤8 gをメタノール30ミリリットル中に溶解させ、ホウ酸エチル2.88 g及び $\text{LiF}$  512 mgを加える。フッ化リチウムは、式  $\{\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2-\text{N}(\text{COCF}_3)-]_3\text{BF}\}^-\text{Li}^+$  の (IB-6/LiF) 錯体塩の形で溶解した。

20

【0169】

例 7

【化 4 1】



30

【0170】

商業的入手源からのカリウムトリシアノメチド  $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$  3 gをTHF200ミリリットル中に溶解させ、これに水素化リチウムアルミニウム  $\text{LiAlH}_4$  12 gを加えた。2時間後に、回転式蒸発器を用いてTHFを除去し、形成した固体を水50ミリリットル中に取り出し、水酸化リチウム10 gを加える。この懸濁液を濾過し、減圧下で水を蒸発させて除去する。ペースト状固体を50ミリリットルずつのジクロロメタン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で2回抽出し、溶媒を蒸発させて除去する。NMR分析は、得られた生成物が先行技術に開示されていないトリアミン  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$  であることを示した。

40

【0171】

このアミン10 g、トリフルオロ酢酸エチル  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  41.4 g、ホウ酸トリエチル14.2 g及び $\text{LiF}$  2.52 gを、アセトニトリル125ミリリットル中に導入した。透明溶液により、式  $\text{HC}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CF}_3\text{CO})-]_3\text{B}$  のホウ素錯体 IB-7 と  $\text{Li}$

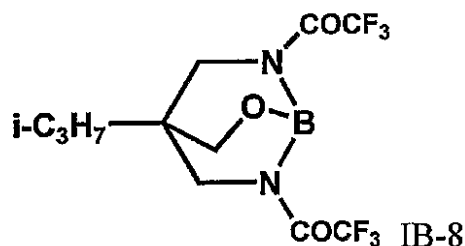
50

Fとの付加物IB-7/LiFが、該錯体塩の高い格子エネルギーにも拘らず、形成したことが確認される。

【0172】

例8

【化42】



10

【0173】

Dunhamらの方法 (J. Dunham, A. Richardson, R. Sammelson, Synthesis, (2006), 680-686)により、ホウ水素化ナトリウム  $\text{NaBH}_4$  20 gを、アセトン60ミリリットルとイソプロパノール200ミリリットル中のマロノニトリル50 gとの混合物と、0℃において攪拌しながら反応させることによって、イソプロピルマロノニトリルを調製する。溶媒を蒸発させて除去し、反応混合物を、硫酸50 gで酸性にした水400ミリリットルで取り出す。イソプロピルマロノニトリルを100ミリリットルずつのエーテルで3回抽出する。画分を一緒にし、エーテルを蒸発させて除去する。イソプロピルマロノニトリルは、85～86℃/7ミリバールにおいて蒸留される。

20

【0174】

商品として入手できる水中37%ホルムアルデヒド溶液15ミリリットル及び塩基性触媒1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン (DBU) 10滴を、イソプロピルマロノニトリル20 gに加える。加熱下での素早い反応により  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CN})_2$  (2-プロピル-2-ヒドロキシメチルマロノニトリル) が得られ、真空下で水を蒸発させて除去した。THF (100ミリリットル) 中の水素化リチウムアルミニウム  $\text{LiAlH}_4$  (8 g) で還元することによって、ジアミン  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  (10 g) が得られる。酸性にし、エーテルで抽出した後に、NaOHペレット添加後の蒸留によって、ジアミンが得られる。

30

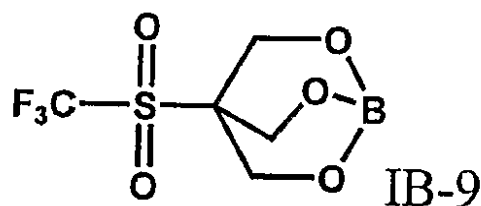
【0175】

このジアミン4 gに、アセトニトリル中のトリフルオロ酢酸エチル7. 7 gを加え、次いでホウ酸トリエチル4 g及び  $\text{CsF}$  4. 15 gを加える。得られた溶液を蒸発させて、式  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{C}\{[\text{CH}_2\text{O-}][\text{CH}_2-\text{N}(\text{COCF}_3)_2-]\}\text{BF}_3^-\text{Cs}^+$  の付加物IB-8/ $\text{CsF}$  が白色固体の形で得られた。この化合物は、 $\text{CsF}$  とは違って、極性非プロトン性溶媒中に可溶だった。

【0176】

例9

【化43】



40

【0177】

アセトニトリル100ミリリットル中に溶解させたトリフルオロメタンスルフィン酸カ

50

10

この錯体 (IB-9) は、KF、KNCN、KCN及びNaCNと共に、アセトニトリル、アセトン及びエチルメチルケトン等の低沸点極性溶媒中に可溶であり、DMF、DMSO、NMP及びスルホランのようなもっと高極性の溶媒中にはなおさら可溶だった。

## 例 10

CC1(C)C(C)OC(B2OC(C)C2)C1S(=O)(=O)C(F)(F)F

IB-10

20

アセトニトリル100ミリリットル中にトリフルオロメチルメチルスルホン $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ 20gを含有させた溶液に、プロピオンアルデヒド $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ 15g及びホスファゼン塩基 $[\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$  (Fluka社より参照番号79417の下で販売) 240mgを加える。反応器を密閉して水浴中で20℃に保つ。24時間後に、回転式蒸発器を用いて蒸発させることによって溶媒を除去して、粘性オイル $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}]_3$ を得る。この化合物15gに、ホウ酸トリメチル $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  4.83gを加える。反応式は次の通りである。

30

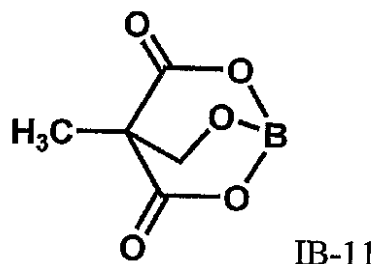
$$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}]_3 + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \Rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O—}]_3\text{B}$$

## 40

I B-11 錯体が同時に生成するメタノール中の透明溶液の形で得られる。メタノールを蒸発させて除去することにより、錯体を回収する。

## 例 1 1

【化 4 6】



【0183】

10

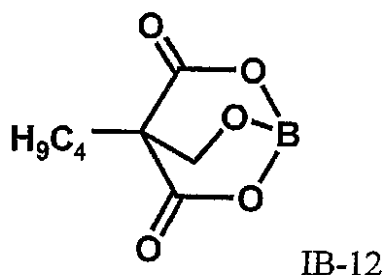
商品として入手できるメチルマロン酸のジエチルエステル  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  17.4 g に、商品として入手できる水中 37% ホルムアルデヒド溶液 8.2 ミリリットル、95% エタノール 10 ミリリットル及び塩基性触媒としての DBU 8 滴を、加える。2つの不混和性相から出発して、加熱下での素早い反応により、2-メチル2-ヒドロキシメチルマロン酸エチル  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  が得られる。得られた無色の単一相溶液を、95% エタノール 60 ミリリットル及び水 10 ミリリットルで希釈する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  8 g を分散させ、この混合物を 35℃ において 72 時間攪拌する。得られた白色懸濁液に、過剰分の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を除去するために、酢酸 2.5 g を添加する。鹼化から得られた不溶性のカルシウム塩を濾過によって分離し、95% エタノールで洗浄し、乾燥させる。その式は  $\text{Ca}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2)_2]$  に相当する。このカルシウム塩 8 g 及び無水シュウ酸 3.5 g を、無水エタノール 50 ミリリットル中に、電磁式で攪拌しながら分散させる。2 時間後に、得られた白色懸濁液を遠心分離し、固体を 12 ミリリットルずつのエタノールで 3 回抽出する。画分を一緒にし、ホウ酸エチル  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  5.6 g を加える。溶媒を蒸発させて除去した後に、二酸-アルコールホウ素錯体  $\text{CH}_3\text{C}[(\text{CH}_2\text{O}-)(\text{CO}_2-)_2]\text{B}(\text{IB}-11)$  が得られた。

20

【0184】

例 12

【化 4 7】



30

【0185】

商品として入手できるブチルマロン酸のジエチルエステル  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  21.6 g に、パラホルムアルデヒド 3.1 g 及び DBU 20 滴を加える。パラホルムアルデヒドの懸濁液が消失することによって示される漸次反応により、2-ブチル-2-ヒドロキシメチルマロン酸エチル  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  が無色液体の形で得られ、次いでこれを 95% エタノール 70 ミリリットル及び水 10 ミリリットルで希釈する。水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  8 g を分散させ、この混合物を 35℃ において 72 時間攪拌する。得られた白色懸濁液に酢酸 4 g を添加し、形成されたカルシウム塩の沈殿を濾過によって分離し、95% エタノールで洗浄し、乾燥させる。その式は  $\text{Ca}[\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2)_2]$  に相当する。

40

【0186】

このカルシウム塩 10 g 及び無水シュウ酸 3.8 g を、無水エタノール 60 ミリリットル中に、電磁式で攪拌しながら分散させる。2 時間後に、形成された白色懸濁液を遠心分離し、固体を 12 ミリリットルずつのエタノールで 3 回抽出する。画分を一緒にし、ホウ

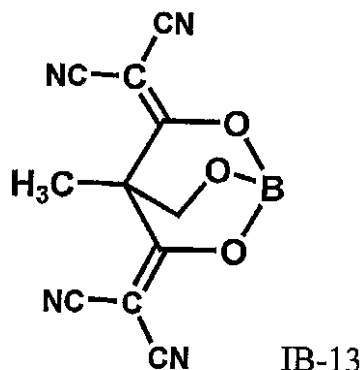
50

酸メチル  $B(OC_2H_5)_3$  4.35 g を加える。溶媒を蒸発させて除去した後に、二酸-アルコールホウ素錯体  $C_4H_9C[(CH_2O)-(CO_2-)_2]B$  (IB-12) が無色の固体の形で得られた。

【0187】

例 13

【化 48】



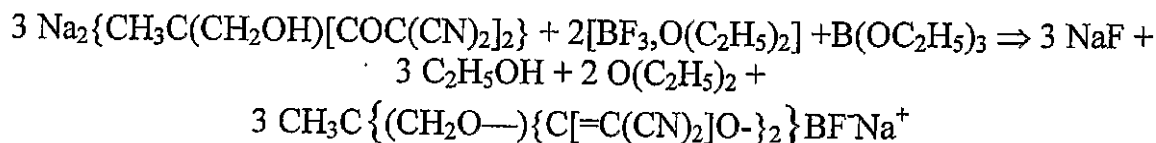
10

【0188】

DMF 100 ミリリットル中の例 11 に従って調製した式  $CH_3C(CH_2OH)(CO_2C_2H_5)_2$  の 2-メチル 2-ヒドロキシメチルマロン酸ジエチル 20.4 g に、グローブボックス中でアルゴン下で、マロニトリル 13.8 g 及びナトリウムメトキシド 11 g を加えた。この溶液をグローブボックス中で攪拌して、白色沈殿が形成した。24 時間攪拌を保ち、沈殿を遠心分離によって分離し、アセトニトリルで 2 回洗浄した。乾燥後に、二塩基性塩  $Na_2\{CH_3C(CH_2OH)[COC(CN)_2]_2\}$  が単離された。塩 10 g、三フッ化ホウ素エーテラート 3.28 g 及びホウ酸トリエチル 1.69 g をアセトニトリル 50 ミリリットル中で混合した。次の反応が起こる。

20

【化 49】



30

【0189】

NaF 及び IB-13 ホウ素錯体の付加物は、アセトニトリル、THF、グリム類、DMF、NMP 及びスルホラン等の極性非プロトン性溶媒並びにポリ(エチレンオキシド)及びそのコポリマー等の溶媒和用コポリマー中に可溶だった。

【0190】

リチウム塩は、合成の際に  $CH_3ONa$  を同じモル量のリチウムアルコキシド若しくは  $LiH$  に置き換えることによって、又は  $LiCl$  を用いたイオン交換により  $NaCl$  が不溶性である上記のいずれかの溶媒中に  $NaCl$  を沈殿させることによって、得ることができる。同じ方法で、適切な塩化オニウムの反応によって、上記のオニウム塩を得ることができる。より重質のアルカリ金属 (K、Rb、Cs) の塩は、対応する金属フッ化物を反応させると共に  $NaF$  を沈殿させることによって、得られる。

40

【0191】

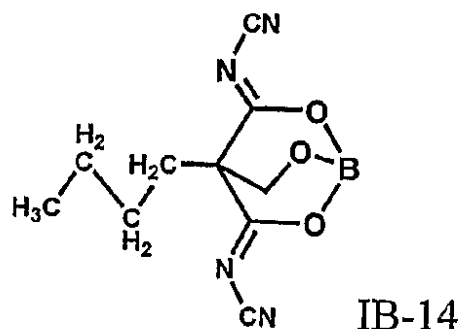
2-メチル 2-ヒドロキシメチルマロン酸ジエチルを 2-ブチル-2-ヒドロキシメチルマロン酸ジエチルに置き換えることによって、 $C_4H_9C\{(CH_2O-)\{C[=C(CN)_2]O-\}_2\}BFNa^+$  が得られ、これは次いで様々なカチオン交換反応に付することができる。

【0192】

例 14

50

【化 5 0】



10

【0193】

無水エタノール150ミリリットル中の例12におけるように調製した $C_4H_9C(CH_2OH)(CO_2C_2H_5)_2$  24.6 gに、商品として入手できる $NaHNCN$  13 gを加えた。この溶液を50℃に加熱し、攪拌しながらこの温度に24時間保った。形成した沈殿を遠心分離し、次いで無水エタノールで2回洗浄した。乾燥後に、二塩基性塩 $Na_2[C_4H_9C(CH_2OH)(CONCN)_2]$ が白色粉体の形で得られた。

【0194】

この塩11.75 gをアセトニトリル100ミリリットル中に懸濁させ、この懸濁液を0℃に冷却し、1,4-ジオキサン20ミリリットル中に98% $H_2SO_4$  2.08 gを含有させた溶液を滴下した。生成した硫酸ナトリウムを除去するために、この懸濁液を濾過した。残留物をアセトニトリルで2回洗浄し、濾液に $B(OC_2H_5)_3$  6.08 gを添加した。溶媒を回転式蒸発器を用いて除去し、残った無色固体をプライマリ真空下で50℃において乾燥させた。式 $C_4H_9C\{[CH_2O-][C(=NCCN)-O-]\}_2B$ のホウ素錯体 (IB-14) 9.38 gが得られた (収率94%)。

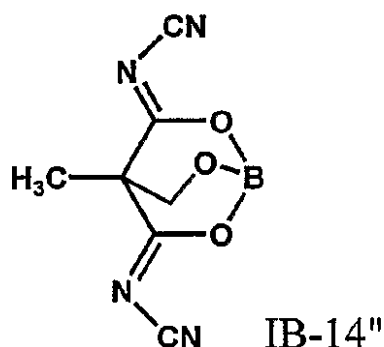
20

【0195】

$C_4H_9C(CH_2OH)(CO_2C_2H_5)_2$ を $CH_3C(CH_2OH)(CO_2C_2H_5)_2$  20.4 gに置き換えることによって、錯体 $CH_3C\{[CH_2O-][C(=NCCN)-O-]\}_2IB-14''$ が得られる。

【化 5 1】

30



40

【0196】

得られたホウ素錯体は、アルカリ金属フッ化物又はオニウムフッ化物との付加物を形成し、また、 $Li_2O_2$ 、 $LiOCN$ 、 $NaOCN$ 、 $NaCN$ 、 $KCN$ 及び $NaN_3$ との付加物も形成する。例えば、IB-14錯体2.04 g及び $LiF$  280 mgをアセトニトリル中に分散させる。 $LiF$ の大部分が溶解する。僅かに濁った溶液を遠心分離し、残留物を蒸発させて、付加物 $Li\{CH_3C(CH_2O-)[C(=NCCN)O-]_2BF\}IB-14/LiF$  2.05 gが得られる (収率89%)。

【0197】

例 15

【0198】

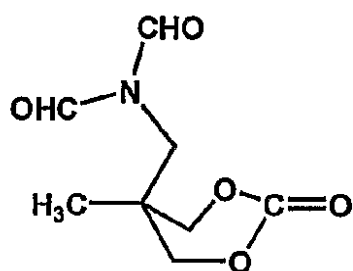
50

THF 85 ミリリットル中の商品として入手できるトリメチロールエタン  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  20 g に、商品として入手できるカルボニルジイミダゾール  $\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2$  26 g を加える。この混合物を常温において攪拌し、次いでスルファミン酸 35 g を加え、この混合物を再び 24 時間攪拌し、濾過する。得られた化合物は、2 個の官能基が環状カーボネートの形成によって保護されたトリオールである。

## 【0199】

濾液を塩化トルエンスルホン 31.5 g 及びピリジン 12.6 g で処理する。反応生成物を濾過して塩化ピリジニウム沈殿を除去する。濾液を蒸発させ、DMF 中に取り出し、ビスホルミルイミドのナトリウム塩  $(\text{HCO})_2\text{NNa}$  15.8 g を加える。この溶液を攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  に 2 時間保つ。冷却後に、この混合物を水 300 ミリリットル中に希釈し、この溶液を 50 ミリリットルずつのエチルエーテルで 3 回抽出し、抽出物を一緒にする。蒸発後に、化合物  $\text{CH}_3\text{C}\{[(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{CO}\}\text{CH}_2\text{N}(\text{CHO})_2$  24.1 g (72%) が得られた。

## 【化52】



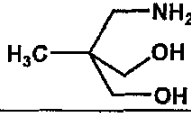
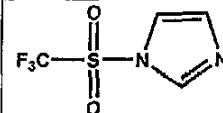
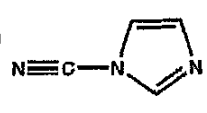
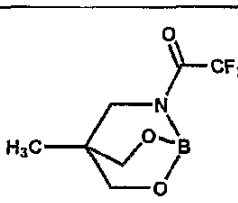
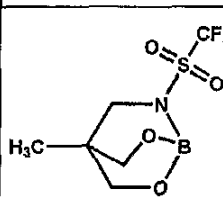
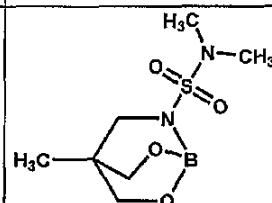
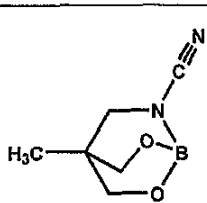
## 【0200】

この化合物 15 g を水 150 ミリリットル中に可溶化させ、水酸化カルシウム 11 g を加える。この溶液を 3 時間還流する。形成された白色沈殿を濾過し、水を蒸発させて除去する。固体をジクロロメタン 50 ミリリットルで抽出し、溶媒を除去する。 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  7.7 g (84%) が粘性液体の形で得られる。このアミノアルコールを、本発明に従うホウ素錯体を形成させるための前駆体として、アセトニトリル中で常温において用いた。反応成分が  $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$  である場合には、1 当量の DABC O (ジアザー 1, 4-ビスクロ [2.2.2] オクタン) 塩基を用いる。

## 【0201】

この前駆体から得られる本発明の化合物の例を、下記の表に与える。

【表4】

| 前駆体   |            |                                                                                               |                                                                                                |                                                                                                 |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 反応成分  | $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$                                                          |            | $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$                                                         |            |
| ホウ素源  | $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$                                                                    | $\text{B}(\text{OH})_3$                                                                       | $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$                                                            | $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$                                                                      |
| ホウ素錯体 | <br>IB-15a | <br>IB-15b | <br>IB-15c | <br>IB-15d |

## 【0202】

10

20

30

40

50

こうして調製される4種のホウ素錯体は、少なくとも $K^+$ と同じ寸法のアルカリ金属（即ちRb及びCs）のフッ化物と共に、そしてすべてのオニウム塩フッ化物と共に、付加物を形成する。

【0203】

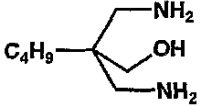
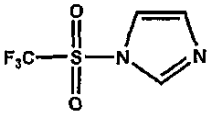
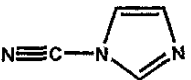
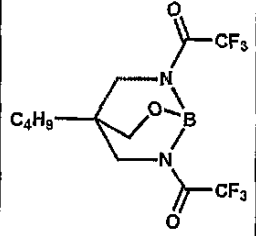
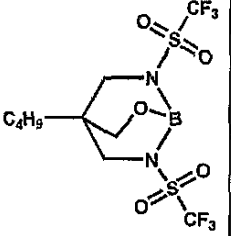
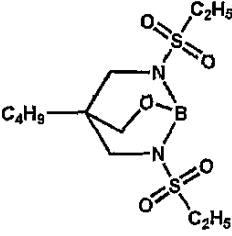
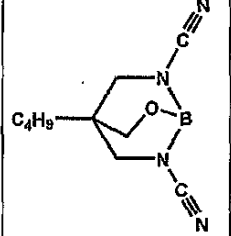
例16

【0204】

Dunhamらによって報告された方法（Synthesis, (2006), 680-686）に従い、ブタナールとマロノニトリルとから、ブチルマロノニトリルを調製した。THF 100ミリリットル中のブチルマロノニトリル 12.2 gに、パラホルムアルデヒド 3.0 g及びDBU 8滴を加えた。反応するにつれてパラホルムアルデヒドが徐々に消失し、マロノニトリルをヒドロキシメチル化して化合物 $C_4H_9C(CH_2OH)(CN)_2$ となる。得られた溶液に、LiAlH<sub>4</sub> 11 gを攪拌しながら加える。2時間後に、回転式蒸発器を用いてTHFを除去する。水 100ミリリットルを加える（最初の10ミリリットルは滴下）ことによって乾燥固体を取り出し、LiOH 5 gを加える。再び溶媒を除去し、ペースト状固体を50ミリリットルずつの $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエンで2回抽出し、溶媒を蒸留によって除去する。NMR分析は、得られた化合物がジアミノアルコール $C_4H_9C(CH_2NH_2)_2(CH_2OH)$ であることを示した。これをアセトニトリル中で常温において様々な反応成分と共に用いて、本発明に従う錯体を調製した。反応成分が $C_2H_5SO_2Cl$ である場合には、1当量のDABCO（ジアザー1, 4-ビスクロ[2.2.2]オクタン）塩基を加える。

【0205】

【表5】

| 前駆体            |            |                                                                                               |                                                                                                |                                                                                                 |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 反応成分<br>(× 2): | $CF_3COOC_2H_5$                                                                               |            | $C_2H_5SO_2Cl$                                                                                 |            |
| ホウ素源           | $B(OC_2H_5)_3$                                                                                | $B(OCH_3)_3$                                                                                  | $B(OH)_3$                                                                                      | $B(OCH_3)_3$                                                                                    |
| 得られた生成物        | <br>IB-16a | <br>IB-16b | <br>IB-16c | <br>IB-16d |

【0206】

例17

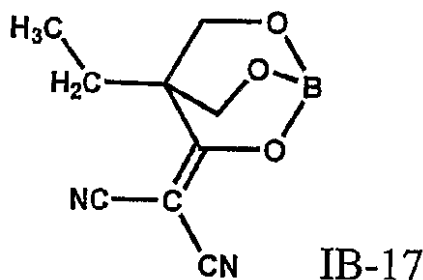
10

20

30

40

## 【化 5 3】



10

## 【0207】

水とエタノールとの20/80 (v/v) 混合物150ミリリットル中に商品として入手できるビス(ヒドロキシメチル)酪酸25gを溶解させ、炭酸水素ナトリウム14.2gを攪拌しながら加える。CO<sub>2</sub>放出が止まったら、溶液を濾過して減圧下で塩を蒸発させる。Na[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]塩が白色固体の形で回収される。この塩17gをメタノール80ミリリットル中に懸濁させ、硫酸ナトリウム15gを加える。25℃において2時間攪拌した後に、溶液を蒸発させ、ペースト状固体を50ミリリットルずつのジクロロメタンで2回抽出し、抽出物を一緒にする。濾過後に、溶媒を蒸発させて除去して、ビス(ヒドロキシメチル)酪酸のエチルエステルC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>が得られた。

20

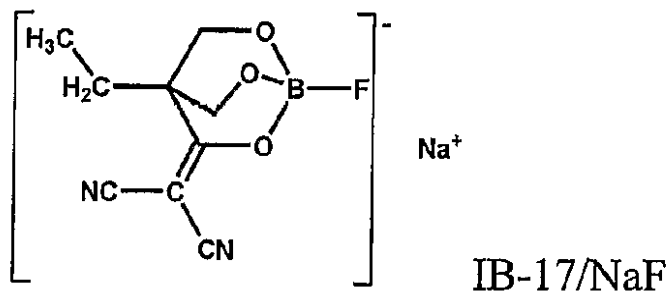
## 【0208】

グローブボックス中でアルゴン雰囲気下においてプロセスを実施する。無水THF50ミリリットル中にマロニトリル6.5g及びナトリウムメトキシド5gを溶解させ、前もって生成させておいたエステル16gを加える、24時間攪拌した後に、酢酸2ミリリットルを加え、次いでこの溶液をグローブボックスから取り出し、溶媒を蒸発させて除去する。残渣をジクロロメタンで洗浄し、次いで生成した塩が可溶なアセトニトリル(ACN)で抽出する。この溶液を濾過してACN中に不溶性の酢酸ナトリウムを除去し、次いで減圧下で蒸発させてNa[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>COC(CN)<sub>2</sub>]塩を得て、これをアセトニトリル/トルエン混合物から再結晶する。

## 【0209】

エタノール50ミリリットル中の前に調製した塩10g、ホウ酸B(OH)<sub>3</sub>2.834g及び水中40%フッ化水素酸溶液2.9gをポリプロピレンビーカー中で反応させることによって、ホウ素及びNaFの錯体を形成させる。得られた溶液を蒸発させて、IB-17錯体及びNaFの付加物を得る。

## 【化 5 4】



40

## 【0210】

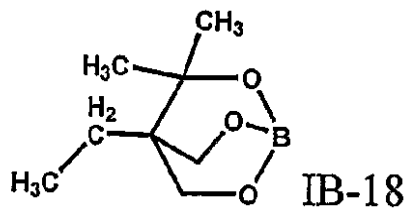
NaFはすべての非プロトン性溶媒中に不溶性であるのに対して、この塩はDMF、NMP、DMSO、アセトニトリル、THF、1,2-ジメトキシエタン(グリム)、ジグリム又はトリグリム等の極性溶媒中に可溶である。KFの作用及びアセトニトリル中でのカチオン交換によってカリウム塩が得られ、これもまたアセトニトリル、THF又はグリム等の溶媒中に不溶性である。

50

【0211】

例18

【化55】



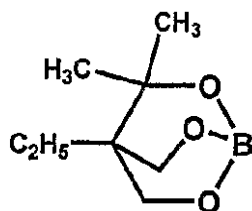
10

【0212】

例17で調製したビス(ヒドロキシメチル)酪酸  $C_2H_5C(CH_2OH)_2CO_2C_2H_5$  のエチルエステル17.6gをTHF100ミリリットル中に溶解させ、商品として入手できるTHF中の塩化メチルマグネシウムの2M溶液160ミリリットルを、機械的に攪拌しながら加える。気体( $CH_4$ )の発生が起こり、白色沈殿が形成する。24時間後に、スルファミン酸微粉末25gを加え、攪拌を48時間続ける。この反応混合物を濾過し、THFを蒸発させて除去し、残ったトリオール  $C_2H_5C(CH_2OH)_2[C(CH_3)_2OH]$  の粘性液体をクロマトグラフィーによって精製する。アセトニトリル50ミリリットル中のこのトリオール10gに、ホウ酸  $B(OH)_3$  3.81gを加える。得られた透明溶液を蒸発させて、次の構造に相当する無色の固体を得た。

20

【化56】



【0213】

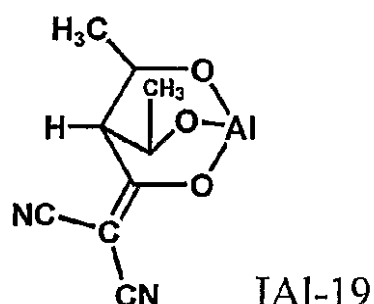
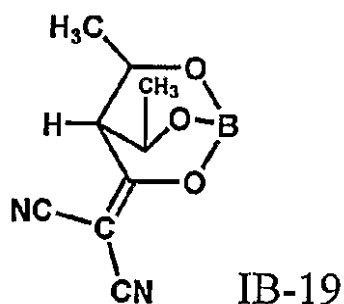
この錯体4.97gをDMF40ミリリットル中に溶解させ、フッ化カリウムKF1.70gを加える。この塩は素早く溶解し、錯体  $K^+\{C_2H_5C(CH_2O-)_2[C(CH_3)_2O-]BF\}^-$  を与えた。この溶液をジメチルホルムアミド中のポリ(エピクロロヒドリン) (商品として入手できるポリマー、Mw 106) 2.5gに添加し、この混合物を85℃にする。2時間後にKClの沈殿が形成する。反応を24時間続ける。反応混合物を水100ミリリットル中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別し、水で洗浄する。元素分析は、ポリマーの塩素原子の86%が、鎖が分解することなく、フッ素原子に置換されたことを示した。HClの除去に由来するビニルエーテル結合がないことが、IRによって確認された。DMF中で85℃における同じ置換の試みは、100%の除去を与えた。

30

【0214】

例19

【化57】



40

50

## 【0215】

無水メタノール50ミリリットル中にマロン酸ジメチル $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  13.2 g 及びナトリウムメトキシド0.4 gを含有させた溶液に、アセトアルデヒド $\text{CH}_3\text{CHO}$  8.8 gを加え、攪拌しながら5℃に温度調節し、次いでこの混合物を放置して1時間反応させる。次いでこの溶液に $\text{NaOH}$  4 gを加え、次いでこの混合物を攪拌しながら30℃に2時間保つ。次に、スルファミン酸 $\text{HSO}_3\text{NH}_2$  9.71 gを加え、30℃において1時間攪拌を保つ。濾過して生成した $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$ を除去した後に、この溶液を沸騰させて $\text{CO}_2$ を排出させた。こうして得られたジオールエステル $\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ を含有する溶液を窒素で脱ガスし、不活性雰囲気下においてマロノニトリル3.3 g及びナトリウムメトキシド2.7 gを加える。この溶液を窒素雰囲気下において12時間攪拌する。次いで酢酸3ミリリットルを加え、次いでメタノールを蒸発させて除去し、残留溶液をアセトニトリル50ミリリットルで抽出し、次いで濾過する。

10

## 【0216】

抽出物をジクロルメタン100ミリリットルから沈殿させて、 $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  9.6 gが白色粉体の形で得られた。

## 【0217】

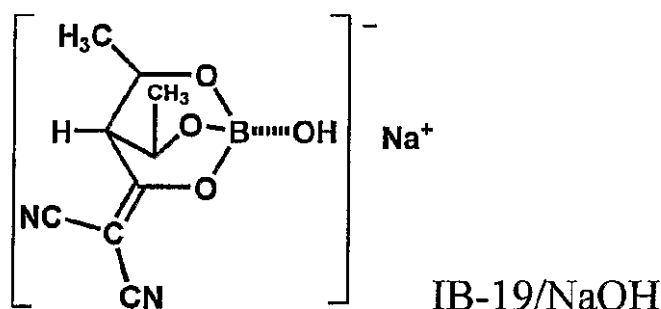
容量比50/50のエタノール/アセトニトリル混合物中で、 $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  7.27 g、スルファミン酸 $\text{HSO}_3\text{NH}_2$  3.24 g及びホウ酸2.06 gを混合し、次いで溶媒を蒸発させて除去する。IB-19錯体得られる。

## 【0218】

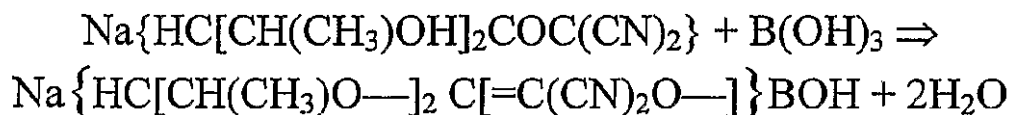
2回目の試みにおいては、ホウ酸2.06 g及び $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  7.27 gをメタノール中で混合し、次いでこのメタノールを除去し、IB-19錯体及び $\text{OH}^-$ アニオンから成るIB-19/ $\text{NaOH}$ 付加物が得られた。

20

## 【化58】



30

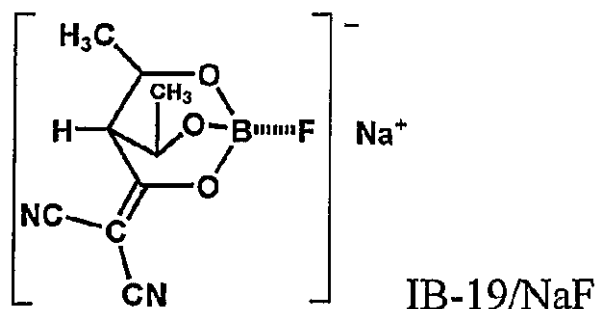


## 【0219】

3回目の試みにおいては、 $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  7.27 g及び商品として入手できる40% $\text{HF}$ 溶液1.67 gを水に加え、錯体と $\text{F}^-$ アニオンとから成る付加物が得られた。

40

【化 5 9】



10

【0 2 2 0】

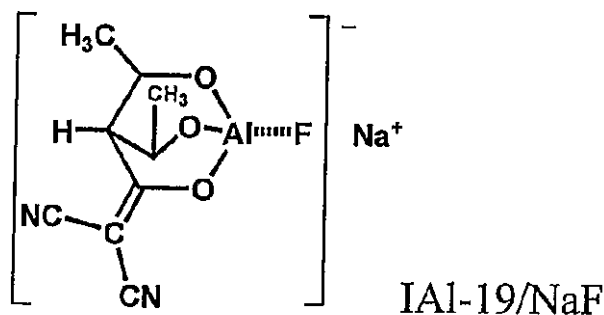
4 回目の試みにおいては、10℃に冷却しながらエタノールに  $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  7.27 g、アルミニウムトリシド（イソプロポキシド）6.8 g 及び商品として入手できる 98% 硫酸 1.64 g を加える。この混合物を次いで濾過して生成した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を除去して、IAI-19 アルミニウム錯体が得られた。

【0 2 2 1】

5 回目の試みにおいては、 $\text{Na}\{\text{HC}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2\text{COC}(\text{CN})_2\}$  7.27 g、アルミニウムトリシド（t-ブトキシド）8.21 g 及び商品として入手できる 40% HF 溶液 5 g を水中で混合し、この混合物を濾過して生成した  $\text{NaHF}_2$  を除去して、IAI-19/NaF 付加物の溶液が得られた。

20

【化 6 0】

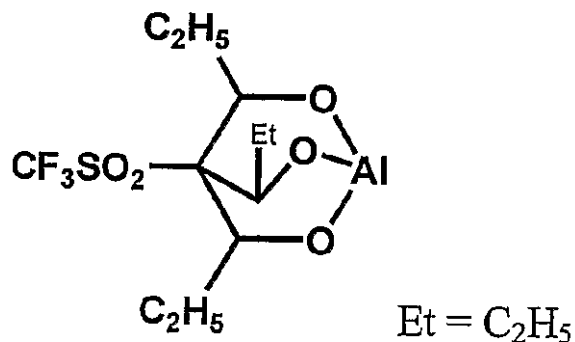


30

【0 2 2 2】

例 2 0

【化 6 1】



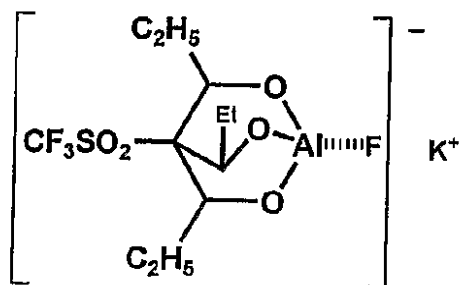
40

【0 2 2 3】

トリオール  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}]_3$  11 g [DBN (1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン) のような塩基性触媒の存在下でプロパノールとスルホン  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  とを縮合させることによって得られ、このプロセスはグローブボックス中で実施される] を乾燥 DMF 60 ミリリットル中に溶解させ、アルミニウムイソプロポ

50

キシド $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$  6.97 gを加えた。得られた透明溶液に乾燥KF 2.1 gを加える。この乾燥KFはほとんど完全に溶解して、溶液状の付加物 $\text{K}^+\{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]_3\text{AlF}\}$ が生成した。過剰分のKFを遠心分離によって除去した。  
【化62】

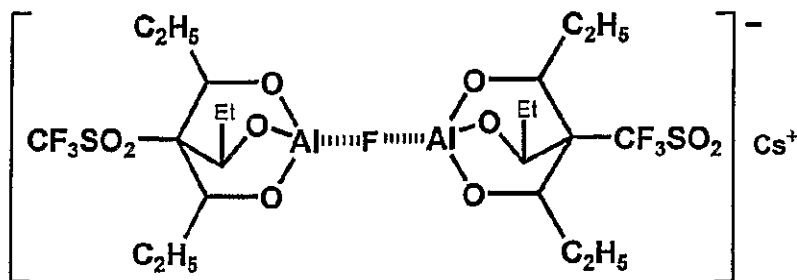


10

## 【0224】

同じ条件下で、同じトリオール 6.45 g 及びアルミニウムイソプロポキシド 4.08 g に、フッ化セシウム 1.52 g を加えた。この塩は溶解した。 $^{19}\text{F}$  及び  $^{27}\text{Al}$ -NMR は、三核錯体の形成を示した。

## 【化63】



20

## 【0225】

例 21

## 【0226】

マロン酸ジエチル  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  1.6 g 及びジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン 5 滴をアセトニトリル 75 ミリリットル中に含有させた溶液に、10℃に温度調節して攪拌しながら、ブタナル  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  14.6 g を加え、次いでこの混合物を 2 時間反応させる。次いで真空中でアセトニトリルを除去し、透明粘性溶液に水 50 ミリリットル及び水酸化リチウム一水和物 8.4 g を加えた。この溶液を 40℃に 3 時間保ち、次いで硫酸 6 g を加え、この混合物を素早く沸騰させて、気体 ( $\text{CO}_2$ ) を排出させた。この溶液を蒸発乾固させ、得られたジオールモノ酸  $\text{HC}[\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH}]_2\text{CO}_2\text{H}$  を 50 ミリリットルずつのジクロロメタンで 2 回抽出した。

## 【0227】

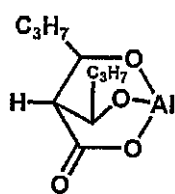
ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム、DG) 60 ミリリットル中のこの酸 10.2 g に、THF 中 1 M トリイソブチルアルミニウム  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_3\text{Al}$  50 ミリリットルを、グローブボックス中で攪拌しながら、加えた。気体 (イソブタン) が激しく排出し、透明溶液が得られた。この溶液に  $\text{KOCN}$  4.055 g を加え、この  $\text{KOCN}$  が溶解して、錯体との付加物を形成した。

40

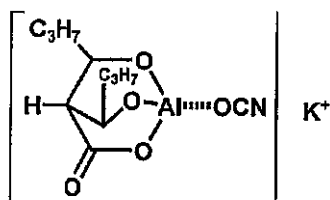
## 【0228】

別の試みにおいて、KF 2.9 g を加えたところ、これも溶解して、錯体との付加物を形成した。錯体及び 2 つの付加物の式を下に与える。

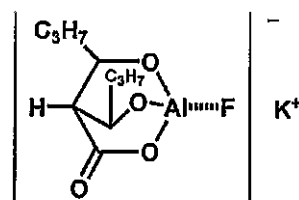
【化 6 4】



IA1-21



IA1-21/KOCN



IA1-21/KF

【 0 2 2 9】

10

例 2 2

【 0 2 3 0】

商品として入手できるシアノ酢酸エチル (a) とパラホルムアルデヒドとを 1 % のジアザビスクロ[5. 4. 0]ー7ーウンデセンの存在下で反応させて、化合物 (b)  $\text{NCC}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  を得た。このエチルエステルを塩基性媒体中で加水分解し、次いで酸の形を遊離させ、脱カルボキシルし、OH 基をカルボニルジイミダゾール  $\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2$  で保護した後に、化合物 (d) を得た。

【 0 2 3 1】

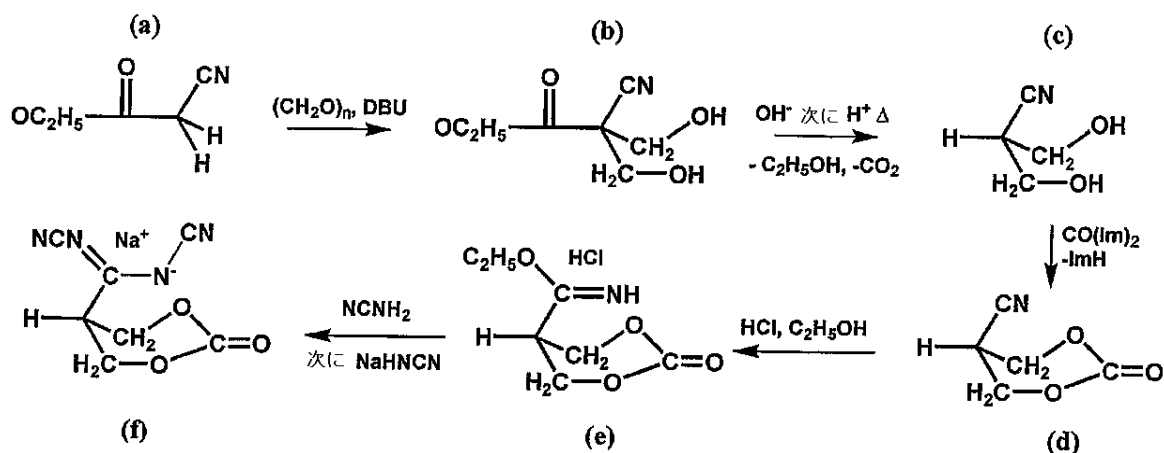
次いで、CS-273050-B1 に記載された方法に従い、(d) をエタノール中の  $\text{HCl}$  と反応させて化合物 (e) のエチルアミジン基を得て、これを化合物 (f) 中のジシアノアミジン基  $-\text{C}(\text{NCN})_2-$  に転化させることによって、N, N'ービスシアノアミジンを調製する。

20

【 0 2 3 2】

プロセス全体の反応式を下に与える。

【化 6 5】



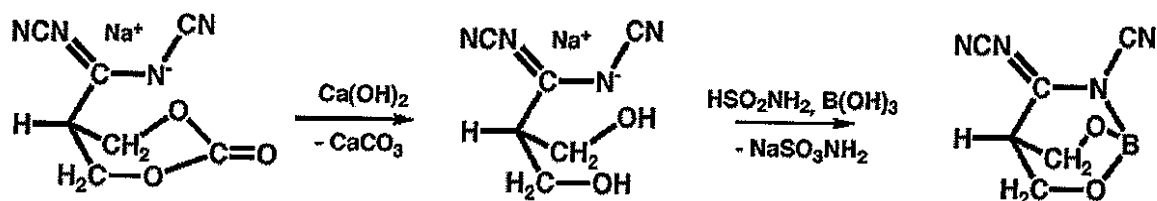
30

【 0 2 3 3】

OH 基を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  で脱保護し、次いでこの化合物を  $\text{HSO}_2\text{NH}_2$  及び  $\text{B}(\text{OH})_3$  で処理して IB-22 ホウ素錯体を得る。その反応式を下に与える。

40

【化 6 6】



【 0 2 3 4】

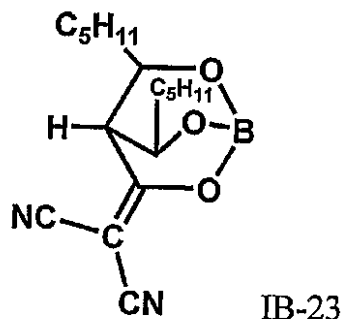
50

このIB-22錯体は、アセトニトリル、THF、グリム類、DMF、DMAc、NMP、DMSO及びスルホラン等の極性溶媒中に可溶だった。これは、NaF、KF、NaCN、KCN、KNCN、NaNCN及びNaN<sub>3</sub>との付加物を形成し、アニオンO<sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、HNCCN<sup>-</sup>又はNCCN<sup>2-</sup>等のアニオンのオニウム塩との付加物を形成する。

【0235】

例23

【化67】



10

【0236】

ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン5滴を含有させたピリジン75ミリリットル中のマロン酸モノエチルHO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>16gの溶液を調製し、攪拌しながら60℃に温度調節した。ヘキサナールC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CHO20gを加え、この混合物を2時間反応させる。酸のH原子を置換すると同時に脱カルボキシルすることによって、化合物HC[CH(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)OH]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>が生成する。この溶液を10℃に冷却し、窒素を吹き込みながら、KOCH<sub>3</sub>7g及びマロニトリルCH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>6.6gを加える。1時間後に、ピリジンを蒸発させて除去して、化合物K{HC[CH(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)OH]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>}を固体の形で回収した。この化合物を、アセトニトリル中に溶解させ、トルエンから沈殿させることによって、精製した。

20

【0237】

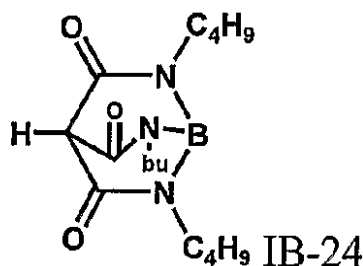
この塩3.46gを無水エタノールに加え、次いでスルファミン酸HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>971mg及びB(OH)<sub>3</sub>970mgを加える。次いで溶媒を蒸発させて除去して、IB-23ホウ素錯体を回収した。

30

【0238】

例24

【化68】



40

【0239】

D. Preliczらの方法 [Akad. Med. Wroclaw, Wroclaw, Pol. Roczniki Chemii (1970), 44(1), 49-59] に従い、n-ブチルアミンと商品として入手できるトリエチル(メタントリカルボキシレート)とを反応させることによって、トリス(N-n-ブチルメタントリカルボキサミド)HC[CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)H]<sub>3</sub>を調製した。この生成物をDMSO-D<sub>6</sub>中のNMRによって特徴付けした。その融点は文献値(182℃)に相当していた。このトリアミド3.13gを無水メタノール20ミリリットル中に溶解させ、これにホウ酸61

50

8 mgを加えたところ、これは溶解した。溶媒を蒸発させて除去した後に、IB-24錯体を得た。

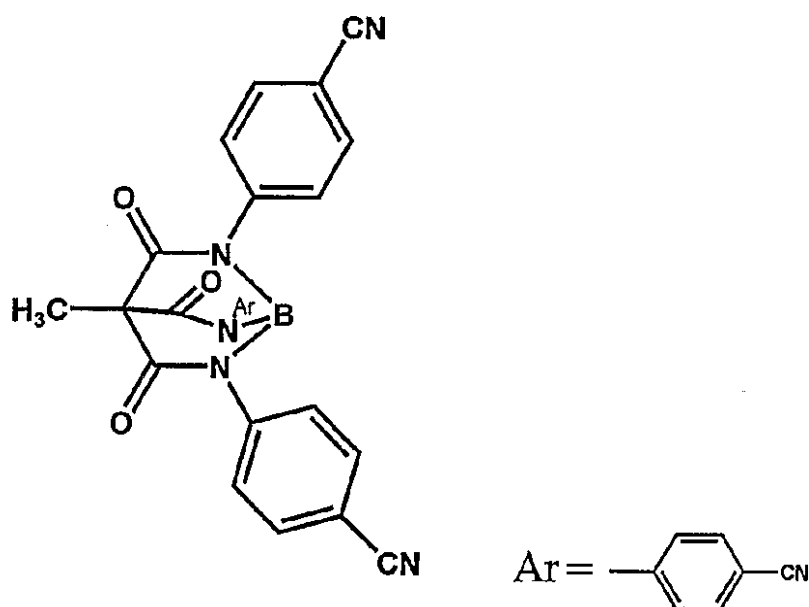
【0240】

この錯体は、KF、KOCN、NaCN、KCN、NaOH及びKOHとの付加物を形成し、これらの付加物は、DMF、DMAc、NMP、スルホラン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン及びアセトニトリル等の極性溶媒中に可溶だった。このIB-24錯体はオニウム塩との付加物を形成し、この付加物は、上記の極性溶媒中に可溶であり、ジクロロメタン、クロロホルム及び $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロトルエン中にも可溶だった。

【0241】

商品として入手できるトリエチル（メタントリカルボキシレート）をメチル化誘導体 $\text{H}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ （KFと硫酸メチルとを反応させ、4-シアノアニリンで処理することによって調製）に置き換えて、上記の手順を再現して、IB-24'錯体を得た。

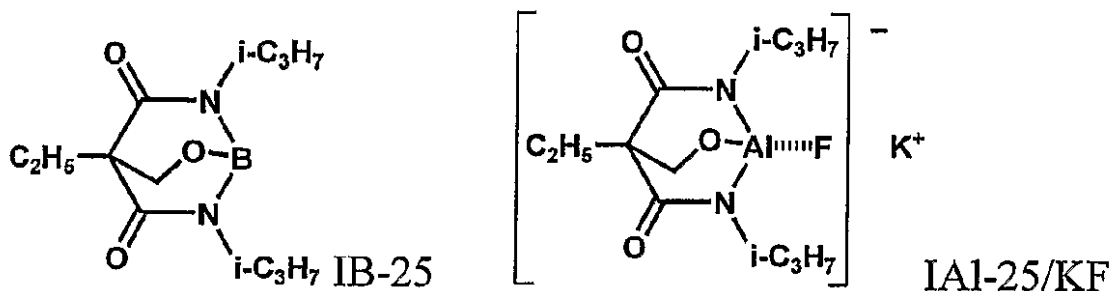
【化69】



【0242】

例25

【化70】



【0243】

商品として入手できるエチルマロン酸ジエチル $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  18.82 gに、パラホルムアルデヒド3 g及びDBU 15滴を加える。発熱反応が起こり、パラホルムアルデヒドが溶解し、化合物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が得られた。次いでイソプロピルアミン12 gを加え、容器を密閉し、40℃に72時間保つ。過剰分のイソプロピルアミン及びエタノールを真空下で蒸発させて除去して、リガンド、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を得た。

$\text{CH}_2\text{OH})[\text{CON}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{H}]_2$ を得て、これをトルエン-エタノール混合物から再結晶する。

【0244】

この錯体 12. 2 g とホウ酸トリエチル  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  7. 3 g とを混合し、反応によって液体が形成した。これは同時に生成したエタノール中の IB-25 錯体錯体の濃厚溶液だった。

【0245】

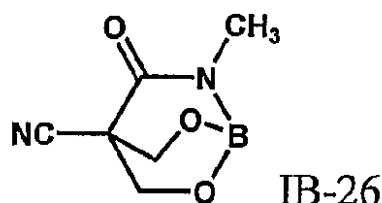
グローブボックス中で中性雰囲気下で、無水 DMF 25 ミリリットル中のリガンド  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})[\text{CON}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{H}]_2$  5 g に、アルミニウムイソプロポキシド 4. 18 g 及び KF 1. 18 g を加え、次いでこの混合物を 2 時間攪拌する。錯体の濃厚溶液

10

【0246】

例 26

【化 71】



20

【0247】

商品として入手できるシアノ酢酸エチル 11. 31 g を、触媒量の 1% (モル) DBU の存在下で、2 当量 (6 g) のパラホルムアルデヒドによってヒドロキシメチル化して、ジオールエステルエステル  $\text{NCC}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  を得る。同じ容器中で、商品として入手できる 40% メチルアミン含有水溶液 9 ミリリットルを加える。数分かけて熱の放出をもたらし、12 時間攪拌を保つ。ホウ酸 6. 18 g を加えたところ、溶解した。溶媒 (アミン溶液の水 + 反応の際に生成したエタノール) を蒸発させて除去して、IB-26 錯体を無色の固体の形で得た。この錯体は、KF、KOCN、NaCN、KCN、NaOH、KOH 及びオニウムフッ化物との付加物を形成した。

30

【0248】

例 27

【0249】

商品として入手できるテトラクロロテレフタロニトリル 10. 5 g を、フッ化カリウム KF 10 g と共に、DMF 75 ミリリットル中に分散させる。この懸濁液に IB-4 錯体 3. 1 g を加える。B/F 比 = 1/7。この懸濁液を 65℃ において 25 時間攪拌する。この混合物を濾過し、固体を 15 ミリリットルずつの DMF で 2 回洗浄し、濾液を水 1 リットルから沈殿させ、遠心分離によって分離する。得られた生成物を NMR で測定したところ、これは純度 98% のテトラフルオロテレフタロニトリルだった。濾過残渣は、X 線分光分析で測定したところ、これは純 KCl から成っていた。同様の条件下で、テトラクロロテレフタロニトリル + KF 混合物は、65℃ において 25 時間後に KCl の X 線ピークを示さなかった。

40

【0250】

例 28

【0251】

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製容器を含ませた Parr (登録商標) 反応器を窒素スパーキングによって洗浄して密閉し、50 g のペンタクロロピリジン、60 g の KF 及び 7. 3 g の IB-3 錯体を 250 ミリリットルの N-メチルピロリジノン (NMP) 中に導入する (B/F 比 = 1/20)。この反応器を 180℃ にし、この温度に 3 時間保ち、次いで加熱を停止し、常温に戻した後に、反応器を開く。反応混合物を濾過し、3

50

0 ミリリットルずつのNMPで2回洗浄する。得られた固体は、KClだった(74 g、X線分析によって特徴付け)。濾液を蒸留して、ペンタフルオロピリジン28.3 g(収率84%)が得られた( $B_p = 84^\circ\text{C}$ )。

【0252】

例29

【0253】

本例は、カルボキシレート基が持つ負電荷のせいで容易に活性化される基質へのハレックス反応に関する。

【0254】

商品として入手できるテトラブロモテレフタル酸55 gを水150ミリリットル中に攪拌しながら懸濁させ、これに22.9 gの $\text{KHCO}_3$ を加える。 $\text{CO}_2$ 放出が終わった後に得られた透明溶液を、 $100^\circ\text{C}$ のオーブン中で蒸発させる。得られたテトラブロモテレフタル酸カリウム $\text{C}_8\text{Br}_4\text{O}_4\text{K}_2$ の溶解度は、 $25^\circ\text{C}$ のDMF中で7 g/リットルだった。

【0255】

20ミリリットルのDMF中の $\text{C}_8\text{Br}_4\text{O}_4\text{K}_2$ 塩10 gに、4.5 gのKF及び0.55 gのIB-2錯体を加え、この混合物を $\text{N}_2$ 加圧下で50ミリリットルのParr(登録商標)実験室用反応器中に導入し、この反応器を密閉する。B/F比は1/20とする。 $200^\circ\text{C}$ において5時間反応を実施する。冷却後に、反応器を開き、懸濁液を濾過する。濾液を75ミリリットルのジクロロメタンから沈殿させる。テトラフルオロテレフタル酸カリウム $\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4\text{K}_2$ の収量は5.2 g(理論収量の92%)だった。

【0256】

例30

【0257】

50ミリリットルのDMF中の15 gの商品として入手できるテトラクロロテレフタル酸ジメチルエステルに、11 gのKF及び2.4 gのIB-4錯体を加える(B/F比=1/10)。この混合物を常温において24時間攪拌する。得られた懸濁液を200ミリリットルの水中に注ぎ、非水性相を30ミリリットルずつのヘキサンで4回抽出する。これらのアリコート部分(抽出物)を混合し、溶媒を蒸発させて除去し、残渣を常圧下で $146^\circ\text{C}$ において蒸留する。8.6 g(72%収率)のテトラフルオロテレフタル酸ジメチルエステルが得られた。

【0258】

例31

【0259】

70ミリリットルのスルホラン(テトラメチレンスルホン)中の20 gの商品として入手できる1, 2, 4-トリクロロベンゼンに、20 gのフッ化カリウム及び3.25 gのIB-2錯体(B/F比=1/15)を加える。この混合物をParr(登録商標)反応器中に導入し、窒素でスパーキングして洗浄した後に密閉し、次いで $245^\circ\text{C}$ にし、この温度に3時間保つ。次いで反応器を常温まで冷まして開き、反応生成物を濾過する。24.2 gのKClが得られた。濾液を、30ミリリットルずつのペンタン(スルホランと不混和性)で5回抽出し、これらアリコート部分を混合し、溶媒を減圧下で蒸発させて除去する。10.5 g(収率78%)の1, 2, 4-トリフルオロベンゼン( $B_p = 90^\circ\text{C}$ )が得られた。

【0260】

例32

【0261】

15ミリリットルのDMF中の2.65 gのテトラクロロテレフタロニトリルに、2.4 gのKF及び140 mgのIB-2錯体(1/40のB/F比に相当)を加えた。この懸濁液を $30^\circ\text{C}$ において24時間攪拌し、次いでこの反応媒体を100ミリリットルの水中に注いだ。形成した黄色粉体を濾過によって回収した。テトラフルオロテレフタロニトリル収率は95%だった。

## 【0262】

比較として、ハレックス反応に基づく国際公開WO2002/028822に記載された方法は、同じ基質に対して、しかしもっと厳しい条件下、即ち130℃の温度において、100ppmの水を有する乾燥DMF及び噴霧乾燥によって乾燥させたKFを用いて、実施されている。本発明の錯体を用いる場合には、これらの過酷な条件は必要ない。

## 【0263】

例33

## 【0264】

この例及び下記の2つの例は、「ハレックス」タイプの塩素→フッ素交換のための本発明の錯体の使用を例示する。錯体は化学量論的量で用いられ、先行技術においては除去反応に対する基質の敏感さのせいで不可能だった反応が可能になる。

10

## 【0265】

150ミリリットルのDMFに、20gのエピクロロヒドリン及び44gの $K^+[C_2H_5C(CH_2O)_3BF]^-$ （これはIB-2化合物とKFとから形成される付加物である）を加え、85℃にする。徐々にKClが生成する。2時間攪拌した後に、この反応混合物を濾過する。500ミリリットルの水から沈殿させて濾過することによって、14gのエピフルオロヒドリン（収率88%）が得られた。

## 【0266】

例34

## 【0267】

20

50ミリリットルのDMFに、6.9gの $K^+[C_2H_5C(CH_2O)_2(CO_2^-)BF]^-$ （これは、KFとIB-4錯体との間で形成される付加物である）及び2gの商品として入手できるポリ（塩化ビニル）（ $M_w$ 45000）を加える。この懸濁液を攪拌しながら75℃に加熱する。前記ポリマーが溶解し、KClの白色沈殿が徐々に現れる。24時間の反応の後に、混合物を濾過し、ポリマーを200ミリリットルの水で沈殿させる。得られた綿状粉体を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。元素分析は、96%の塩素がフッ素で置換されたことを示した。ポリマーに色がないことから、KF及びDMFの存在下で且つ本発明の錯体の不在下における主要反応であって黒色が発現する脱塩化水素が起こっていないことが証明される。

## 【0268】

30

例35

## 【0269】

15ミリリットルのDMF中の2.65gのテトラクロロテレフタロニトリルに1.7gのNaFを加え、形成された懸濁液を密閉フラスコ中で65℃に48時間加熱した。反応媒体の小画分（即ち一部）を採取し、固体を遠心分離し、次いで洗浄した。この粉体のX線分析から、この粉体が100%NaFであることが示された。これは、65℃において反応しなかったことを示す。

## 【0270】

150mgのIB-11錯体を加えた（1/41.5のB/F比を得た）。得られた懸濁液をさらに24時間攪拌し、その時間の後に小画分を分析したところ、NaClが生成したことが示された。反応を続け、さらに5日間の後に、テトラクロロテレフタロニトリルがテトラフルオロテレフタロニトリルに完全に転化したことが観察された。

40

## 【0271】

非プロトン性溶媒中に完全に不溶性であるという事実のせいで、NaFはハレックス反応についての先行技術ではほとんど挙げられていない。しかしながら、KFと比較して非吸湿性の性状であること及び低価格であることのため、NaFを用いるのが有利である。KFの代わりにNaFを用いる場合には、溶媒を乾燥させる注意をする必要はない。本発明の錯体についてNaFを錯化することによって、Cl-F交換のためにNaFを使用することが可能になる。

## 【0272】

50

モノ酸の錯体 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_2(\text{CO}_2-)]\text{B}$  (I B-3) の活性を、二酸の錯体 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)(\text{CO}_2-)_2]\text{B}$  (I B-11) の活性と比較した。NaFを用いて実施されるハレックス反応及びKF (その格子エネルギーはNaFのものより低い) を用いて実施されるハレックス反応を触媒するために、2つの錯体を用いた。モノ酸は、KFを用いる場合には有効だが、NaFを用いる場合には有効ではないように思われる。二酸の錯体を触媒量で存在させた場合には、熱安定性に限りがあるので比較的低温 (100℃) においてのことであるが、NaFの使用が可能になる。

【0273】

例36

【0274】

40ミリリットルのDMF中に5gのI B-18錯体を溶解させ、1.70gのKFを加える。この塩は、 $\text{K}^+\{\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]\text{BF}\}^-$  錯体の形で素早く溶解する。この溶液を50ミリリットルのDMF中の2.5gのポリ (エピクロロヒドリン) (商品として入手できるポリマー、 $M_w$  10<sup>6</sup>) に添加し、この混合物を85℃にする。2時間後にKCl沈殿が形成する。反応を24時間続ける。次いで反応混合物を100ミリリットルの水中に注ぎ、沈殿したポリマーを濾別し、水で洗浄する。元素分析はポリマーの塩素原子の86%が、鎖が分解することなく、フッ素原子に置換されたことを示した。HClの除去に由来するビニルエーテル結合がないことが、IRによって確認された。DMF中で85℃でのKFによる置換における同じ試みは、100%の除去を与える。この例は、本発明の付加物の求核性だが非塩基性の性状を示す。

【0275】

例37

【0276】

100ミリリットルのジメチルアセトアミド中に15.7gの商品として入手できるジクロロ酢酸エチルを溶解させ、12gのKF及び3.1gのI B-4錯体をF/B比=4、即ち触媒モードで、加えた。この混合物を密閉反応器中に導入して75℃において攪拌し、次いで周囲温度まで冷ます。形成されたKCl沈殿を濾過によって除去し、残った溶液を150ミリリットルの水中に注ぎ、次いで20ミリリットルずつのジエチルエーテルで3回抽出した。次いでエーテルを真空下で除去し、ジフルオロ酢酸エチルを周囲圧力下で蒸留した。沸点97℃。

【0277】

ジフルオロ酢酸エチルは、農薬及び製薬製品の調製のための重要な出発物質である。これはさらに、リチウムバッテリー用のリチウム金属の付着の際の樹枝状結晶の形成及びインピーダンスを減らすための添加剤として、有用である。

【0278】

本発明の方法は、クロロジフルオロ酢酸エチルと亜鉛とをアルコール中で反応させることから成る産業上用いられている方法に取って代わるものである。

【0279】

例38

【0280】

ハレックス反応における相間移動触媒作用のために、I B-23錯体を用いる。

【0281】

20gの4-クロロ-m-ジニトロベンゼン $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ を100ミリリットルの $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエン中に溶解させ、500mgのI B-23錯体、500mgの臭化テトラプロピルアンモニウム及び7gのKFを含有させた水溶液を、80℃において攪拌しながら加えた。2相系を12時間反応させ、次いでトリフルオロトルエンを減圧下で蒸発させることによって除去した。

【0282】

15.6g (収率84%) の4-フルオロ-1, 3-ジニトロベンゼン $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ が得られた。

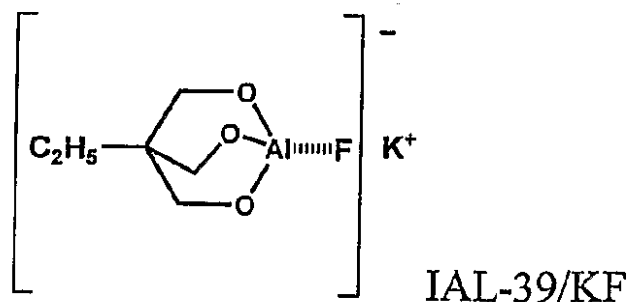
【0283】

ホウ素錯体を用いずに、手順を再現した。反応は観察されなかった。

【0284】

例39

【化72】



10

【0285】

その場で調製した I A l - 3 9 / K F 付加物を用いて、接触ハレックス反応を実施した。

【0286】

グローブボックス中で不活性雰囲気下において操作を実施して、15ミリリットルの無水DMF中の1.34gの2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール  $C_2H_5C(CH_2OH)_3$  に、2.03gのアルミニウムイソプロポキシド、2.34gのフッ化カリウム及び2.65gのテトラクロロテレフタロニトリルを加えた。F/A l 比は4/1である。この懸濁液を75℃において24時間攪拌する。X線スペクトルは、K F の不在及びハレックス交換から由来するK C l の存在を示し、テトラフルオロテレフタロニトリルが得られたことを示した。

20

【0287】

同じ条件下で、アルミニウムとビス（ヒドロキシメチル）酪酸との錯体は、75℃において48時間後に、100%の交換を与えた。この錯体の付加物は、I A l - 3 9 / K F 付加物と同じ条件下で、 $C_2H_5C(CH_2OH)_3$  を  $C_2H_5C(CH_2OH)_2COOH$  に置き換えて、得られる。

30

【0288】

例40

【0289】

商品として入手できるN-メチルピロールをアセトニトリル中で塩化スルフル  $SOCl_2$  で塩素化することによって、テトラクロロ-N-メチルピロールを調製する。

【0290】

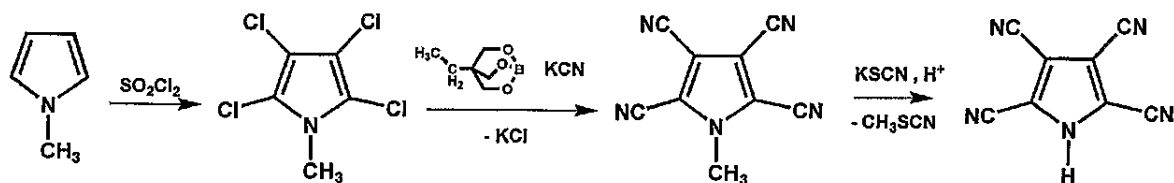
DMF中に2.19gのN-メチルピロールを含有させた溶液に、1.4gのI B - 2 錯体及び2.7gの乾燥K C NをC N / B 比が4/1となるように加える。この混合物を電磁式で攪拌しながら65℃において8時間反応させる。次いで820gのN a S C Nを加え、反応媒体の攪拌を65℃において24時間続ける。

40

【0291】

冷却後に、反応混合物を100ミリリットルの水中に注ぎ、換気フード中で硫酸を加えることによってpHを0に調節する。この溶液を20ミリリットルずつのジエチルエーテルで4回抽出する。画分を一緒にし、溶媒を蒸発させて除去する。1.23g（収率73%）のテトラシアノピロールが得られた。反応式は次の通りである。

## 【化 7 3】



## 【0 2 9 2】

テトラシアノピロールは強ブレンステッド酸であり、そのリチウム塩は有機非プロトン性溶媒中及び繰返し単位の大部分がエチレンオキシド単位であるポリエーテルのような溶媒和用ポリマー中で強解離性である。テトラシアノピロールのリチウム塩は、単独でも他の塩との混合物としても、リチウムバッテリーの電解質の塩として特に有用である。

10

## 【0 2 9 3】

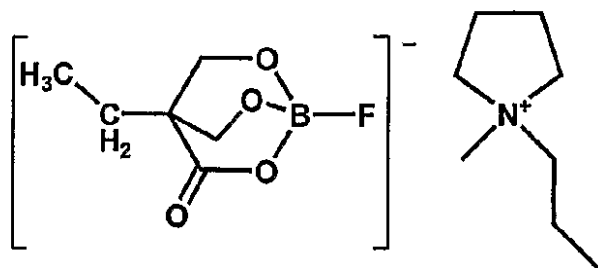
例 4 1

## 【0 2 9 4】

N-メチルピロリジンと1-ブロモブタンとのMenshutkin反応によって、臭化プロピルメチルピロリジニウムを調製した。I B-4 錯体とK Fとから形成された付加物 2 1. 5 gを、100ミリリットルのアセトン中の20. 8 gの $[C_4H_8N(CH_3)C_3H_7]Br$ に加えた。この懸濁液を、電磁式攪拌機によって48時間攪拌した。この反応の際に精製したK Brを濾過によって除去し、沈殿を20ミリリットルずつのアセトンで2回洗浄した。溶媒を除去し、次式に相当する粘性液体を回収した。

20

## 【化 7 4】



30

## 【0 2 9 5】

この塩は、高い熱安定性及び低い蒸気圧のおかげで、ハレックス反応に従うフッ素化用の反応性媒体として用いることができる。この塩はまた、アルカリ金属フッ化物、特にK Fの存在下で、様々な基質の脱ハロフッ素化をもたらすこともできる。

## 【0 2 9 6】

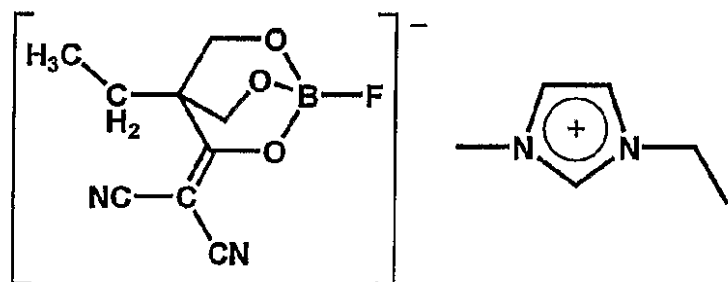
例 4 2

## 【0 2 9 7】

120ミリリットルのアセトニトリル中の塩化エチルメチルイミダゾリウム14. 7 gに、例17のフッ化ナトリウム付加物 $Na^+ \{ [C_2H_5C(CH_2O)_2C[C(CN)_2]O^-] BF^- \}$  24. 6 gを加える。この混合物を周囲温度において4時間攪拌し、次いで得られた懸濁液を濾過する。溶媒を除去して、次の化合物に相当する無色の粘性液体が得られた。

40

【化 7 5】



10

【0 2 9 8】

このイオン性液体は、285℃において安定であり、重量損失は5%未満だった。これは、例36におけるようなハレックス反応用の溶媒として用いることができる。

【0 2 9 9】

例 4 3

【0 3 0 0】

FeOCl の調製

【0 3 0 1】

ガラス瓶中で、グローブボックス中で操作を実施して、10gのナノメートル寸法の $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [シュウ酸第二鉄 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を空气中で400℃において熱分解することによって得られる]と11.2gの無水 $\text{FeCl}_3$  (10%過剰量)とを混合し、ガラス瓶に蓋をし、グローブボックスから取り出し、ブロートーチを用いて真空下にシールした。ガラス瓶をオープン中で300℃に24時間保ち、次いで冷まして開いた。得られた $\text{FeOCl}$ をフィルター上でギ酸メチルで洗浄して、赤紫色の粉体を得られた。この粉体のX線特徴付けは、これが斜方晶系構造を持つ $\text{FeOCl}$ であることを示し、 $a = 3.75 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.3 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.95 \text{ \AA}$ ；SG：Pmmn (59)だった。

20

【0 3 0 2】

FeOCl の IB-11 / LiF によるフッ素化

【0 3 0 3】

グローブボックス中で中性雰囲気下において13ミリリットルのDMF中で、214mgの $\text{FeOCl}$ 、52mgのフッ化リチウム $\text{LiF}$ 及び22gのホウ素錯体 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_2)_2]\text{B}$  (IB-11)を混合する。この混合物を75℃において23時間攪拌する。得られた生成物のX線分析は、 $\text{FeOCl}$ が消失し、 $\text{FeOF}$ の斜方晶系層が発現したことを示した。 $a = 6.6039(0) \text{ \AA}$ 、 $b = 12.8946(0) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.67223(0)$ 。これは従来報告されていないものだった。

30

【0 3 0 4】

FeOCl の IB-3 / Et<sub>4</sub>NF によるフッ素化

【0 3 0 5】

25ミリリットルのエタノールに、1.85g (1ミリモル)の商品として入手できる二水和物の形のフッ化テトラエチルアンモニウム及び1.42gのIB-3錯体を加えることによって、IB-3 / Et<sub>4</sub>NF付加物を調製した。次に、回転式蒸発器を用いて溶媒を蒸発させて除去し、得られた生成物を真空下で60℃において25時間乾燥させる。

40

【0 3 0 6】

グローブボックス中でアルゴン雰囲気下で操作を実施して、Parr (登録商標) ボンベ中で $\text{FeOCl}$  0.54g (5ミリモル)と60ミリリットルのDMF中のIB-3 / Et<sub>4</sub>NF付加物 1.635mg (5ミリモル)とを混合する。反応混合物を150℃において48時間攪拌し、次いで濾過し、ギ酸メチル20ミリリットルで洗浄する。得られた化合物は、IB-11 / LiF付加物について得られたものと同じ構造特徴を有していた。

【0 3 0 7】

例 4 4

50

## 【0308】

IB-14 ホウ素錯体とLiFとの付加物2.3gを、炭酸メチルとエチレンカーボネートとの容量比50/50の混合物10ミリリットル中に溶解させることによって、液状電解質を調製した。この電解質の導電性は、 $3\text{ mS cm}^{-1}$ だった。

## 【0309】

リチウム金属箔（厚さ200  $\mu\text{m}$ 、直径1.8 cmのもの）、同じ直径を有するガラス繊維セパレータ並びに $\text{CuF}_2$ 75重量%、アセチレンブラック15重量%及びポリ（フッ化ビニリデン） $\text{PVF}_2$ 10重量%を含む複合陽極を用いて、バッテリーを製造する。この組成を有する懸濁液を、NMP中のPVDFの溶液を用いて、アルミニウムコレクター上に塗布する。 $\text{CuF}_2$ の活動量は18 mgである。バッテリーをボタン型電池の形で組み立てる。セパレータに電解質10滴を含浸させ、次いでグローブボックス中でスタンピングによってシールする。

10

## 【0310】

このバッテリーは、25  $^{\circ}\text{C}$ において10  $\mu\text{A}$ の直流下で放電し、2.5 Vの低いカットオフ電位において8.46 mAhの容量（理論容量の86%）を示した。このバッテリーは、2.5～3.8 V対 $\text{Li}^+:\text{Li}^{\circ}$ でサイクル可能であり、50サイクル後の1回目の充電において容量の65%を維持する。

## 【0311】

例45

## 【0312】

20

次のもの：

- ・リチウム金属箔（厚さ200  $\mu\text{m}$ 、直径1.8 cmのもの）から成るアノード；
- ・カーボンブラック48重量%、ジリチウムフタロシアニン2重量%、カーボンナノチューブ10重量%及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ラテックス30重量%をエチレン/プロピレンランダムコポリマー（10%）をバインダーとして含有する多孔質複合材料から成るアノード（この複合材料は、シクロヘキサン中の溶液を用いて、Exmet（登録商標）拡張アルミニウムから作られたコレクター上に塗布される）；
- ・N-メチル-N-プロピルピロリジニウム（ $\text{MePrPy}^+$ ）のビス（フルオロスルホンイミド）塩 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ に0.3 MのIB-19 ホウ素錯体を加えられて成るイオン性液体中の $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ の0.8 M溶液を含浸させたセパレータ（前記ホウ素錯体は、空気電極において酸素還元生成物の錯体を形成させることが意図される）；

30

を用いて、リチウム-空気バッテリーを製造した。

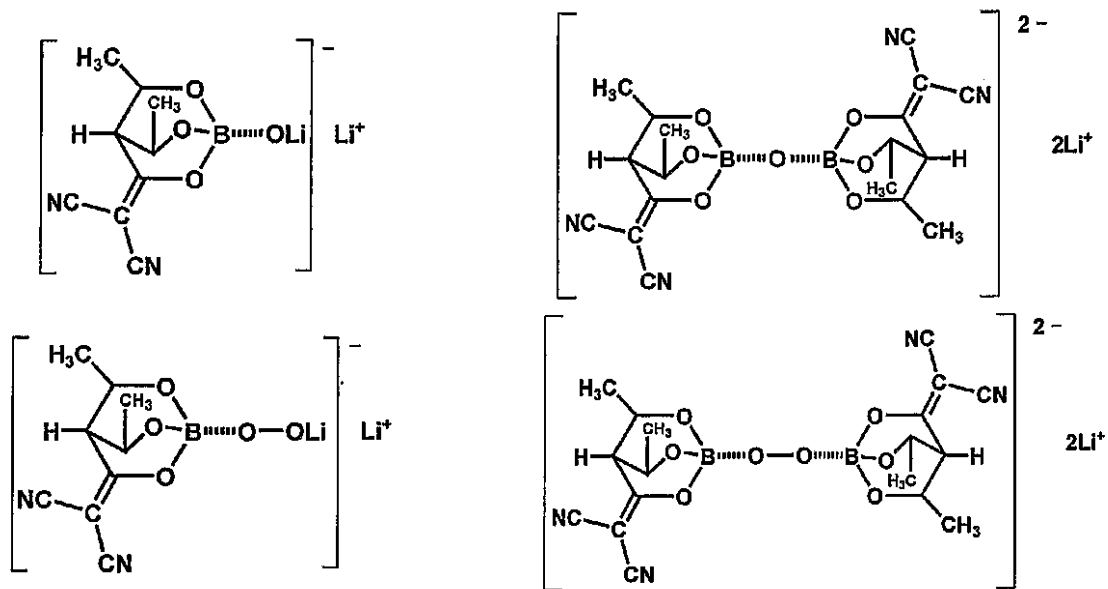
## 【0313】

このバッテリーは、2.8 Vの放電電位で作動し、 $100\text{ }\mu\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で3.5 Vの電位において再充填される。同様のバッテリーであってしかし錯体を含有しないものの再充填電位は4.5 Vである。

## 【0314】

ホウ素錯体を含有するバッテリーの電解質中に存在する可溶性種を以下に示す。

【化 7 6】



【 0 3 1 5 】

20

例 4 6

【 0 3 1 6 】

リチウムアノード、セパレータ及び複合カソードを用いてバッテリーを製造した。

【 0 3 1 7 】

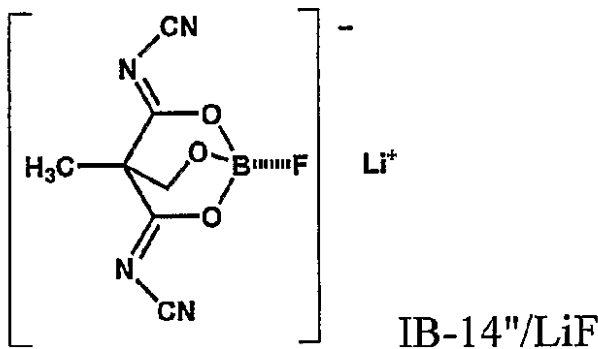
アノードは、厚さ 60 μm のリチウム金属箔を 25 μm の銅箔上に巻いて直径 1.8 cm に切ったものを用いて得た。セパレータは、同じ直径を有する微孔質ポリオレフィン (Celgard (登録商標)) から成る。複合陽極は、25 μm アルミニウム集電体上に、グラファイトフッ化物 C F<sub>y</sub> (y = 0.25) 75 重量%、アセチレンブラック 15 重量% 及びカルボキシメチルセルロース (CMC) 10 重量% を水中に懸濁させた組成物を塗布し、次いで水を蒸発させて除去することによって、得られたものである。カソード中の C F<sub>x</sub> の活動量は 7.5 mg である。

30

【 0 3 1 8 】

電解質は、IB-14'' 錯体と LiF とから形成された IB-14'' / LiF 付加物の溶液から成る。

【化 7 7】



【 0 3 1 9 】

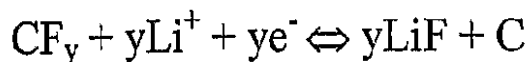
付加物の濃度は、エチレンカーボネート / 炭酸ジメチルの容量比 50 / 50 混合物中に 1 モル / リットルである。

【 0 3 2 0 】

50

バッテリーをボタン型電池の形で組み立てる。セパレータに電解質 8 滴を含浸させ、次いでグローブボックス中でスタンピングによってシールする。これは、次の反応：

【化 7 8】



に従って、2.5～4.2 V の範囲でサイクルされ、サイクリングは 330 mAh / g C<sub>F<sub>y</sub></sub> の容量で実施される。

【0321】

同じ態様で、しかし付加物を用いずに、バッテリーを組み立てた。上記の反応は不可逆的であることがわかった。これはホウ素錯体の不在下での LiF の不溶性の結果である。

10

【0322】

例 4 7

【0323】

0℃に冷却した無水 THF 75 ミリリットル中の商品として入手できる（メチル）マロン酸ジエチル  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  17.4 g に、5.4 g のナトリウムメトキシドを加える。得られた透明溶液に、クロロ酢酸エチル  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  12.2 g を 1 時間かけて滴下する。この反応混合物を常温において 24 時間攪拌する。形成した塩化ナトリウム沈殿を濾別し、THF を回転式蒸発器を用いて除去する。1, 2, 2-トリ（エトキシカルボニル）プロパン  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  の収率は 96% だった。

20

【0324】

無水エタノール 40 ミリリットル中のこのトリエスエル 13 g を、攪拌しながら 6.4 g の水酸化ナトリウムで処理する。24 時間後に、 $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})(\text{CO}_2\text{Na})_2$  の白色沈殿を濾別し 20 ミリリットルずつのエタノールで 3 回洗浄し、真空下で乾燥させる。この塩 8.07 g を 20 ミリリットルの水中に溶解させ、硫酸 4.9 g 及びホウ酸 2.06 g を加える。この溶液を樹乾固させ、残渣を 15 ミリリットルの無水エタノールで取り出し、濾過する。乾燥後に、IIB タイプの  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)(\text{CO}_2^-)_2$  B 錯体 4.4 g が得られた。

【0325】

30

例 4 8

【0326】

例 1 のトリエステル 1, 2, 2-トリ（エトキシカルボニル）プロパン  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  13 g を、温度を 10℃に保ちながら、50 ミリリットルのメタノール中の 9 g の水酸化カリウムで加水分解する。カリウム塩  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{K})(\text{CO}_2\text{K})_2$  の沈殿を濾別し、20 ミリリットルずつのイソプロパノールで 3 回洗浄し、真空下で乾燥させる。

【0327】

イソプロパノールとアセトニトリルとの比 50 / 50 の混合物 20 ミリリットル中で、前記の塩 2.90 g、塩化アルミニウム六水和物  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.41 g 及びフッ化カリウム 600 mg を反応させる。KCl 沈殿及び過剰分の KF を濾過によって除去し、溶媒を蒸発させて除去して、IIA1 / KF タイプの付加物  $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)(\text{CO}_2^-)_2\text{AlF}\}^- \text{K}^+$  を得た。この塩は DMF 中に非常に可溶であり、50 / 50 の EC-DMC カーボネート混合物中に一部可溶性だった。

40

【0328】

例 4 9

【0329】

例 1 のホウ素錯体及び例 2 のアルミ錯体の KF 付加物に対して、最初に炭酸エチル／炭酸ジメチル（EC / DMC）混合物中で、二度目はジメチルホルムアミド（DMF）中で、25℃における導電性の測定を実施した。結果を図 1 及び図 2 に示す。図 1 は、EC /

50

DMC中の溶液から得られた結果に相当し、図2は、DMF中の溶液から得られた結果に相当する。各図において、 $\text{Scm}^{-1}$ で表わされる導電性 $\sigma$ がy軸に沿って与えられ、

- ・「ブランク」の欄には、印●で溶媒の導電性を与え、
- ・「B」の欄には、印△（中を黒塗りしたもの。以下同じ。）にホウ素錯体の1M溶液の導電性を与え、
- ・LiFの欄には、印▽（中を黒塗りしたもの。以下同じ。）にLiFを飽和させた溶液の導電性、そして印◆にLiFを飽和させた1M錯体溶液の導電性を与え、
- ・NaFの欄には、印▽にNaFを飽和させた溶液の導電性、そして印◆にNaFを飽和させた1M錯体溶液の導電性を与え、
- ・KFの欄には、印▽にKFを飽和させた溶液の導電性、印◆にKFを飽和させた1M錯体溶液の導電性、そして印

10



にKFとアルミ錯体との付加物の1M溶液の導電性を与え、

- ・ $\text{Li}_2\text{O}$ の欄には、印▽に $\text{Li}_2\text{O}$ を飽和させた溶液の導電性、そして印◆に $\text{Li}_2\text{O}$ を飽和させた1M錯体溶液の導電性を与え、
- ・ $\text{Li}_2\text{O}_2$ の欄には、印▽に $\text{Li}_2\text{O}_2$ を飽和させた溶液の導電性、そして印◆に $\text{Li}_2\text{O}_2$ を飽和させた1M錯体溶液の導電性を与える。

#### 【0330】

これらの結果は、本発明に従う錯体を存在させることによって様々な塩の導電性がかなり改善されることを示しており、この導電性の増大は溶解性の増大の結果として得られるものである。この特徴は、化合物をバッテリーや燃料電池のような電気化学的発電装置の電解質中に用いた時に、重要である。

20

#### 【0331】

例50

#### 【0332】

無水エタノール75ミリリットル中の1, 2, 2-トリ（エトキシカルボニル）プロパン $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  13gに、商品として入手できるナトリウムモノシアナミド $\text{NaHNCN}$  10gを加える。この反応混合物を攪拌しながら40℃に48時間保ち、形成した白色沈殿を遠心分離し、25ミリリットルずつのイソプロパノールで3回洗浄し、次いで真空下で60℃において乾燥させる。得られた $(\text{CH}_3)\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NCN})\text{ONa}][\text{C}(\text{NCN})\text{ONa}]_2$ 塩3.14g、スルファミン酸 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  2.92g及びホウ酸トリエチル $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  1.46gをエタノール15ミリリットル中に分散させる。この反応混合物を常温において24時間攪拌し、濾過し、蒸発させ、次いでプライマリ真空下で75℃において乾燥させる。

30

#### 【0333】

IIBタイプの錯体 $\{(\text{CH}_3)\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NCN})\text{O}][\text{C}(\text{NCN})\text{O}]_2\}\text{B}$ が88%の収率で得られた。この錯体は、LiF、NaF、KF、LiCl、NaCl、KCl、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOCN}$ 、 $\text{KOCN}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{KN}_3$ 、 $\text{NaCN}$ 及びKCNとの付加物を形成し、これらは極性非プロトン性溶媒中に可溶だった。

40

#### 【0334】

例51

#### 【0335】

75ミリリットルの無水エタノール中の13gの1, 2, 2-トリ（エトキシカルボニル）プロパン $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に、窒素雰囲気下で、10.5gのマロノニトリル $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 、16gのトリエチルアミン及び20gの無水トリフルオロ酢酸カルシウム $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ を加える。この混合物を常温において攪拌し、24時間で白色沈殿が形成した。沈殿を遠心分離し、25ミリリットルずつのイソプロパノールで3回洗浄し、次いで真空下で60℃において乾燥させる。

#### 【0336】

50

得られた7.3 gの $\{(CH_3)C[CH_2C(C(CN)_2)O][C(C(CN)_2)O]_2\}_2Ca_3$ 塩を25ミリリットルのエタノール中に分散させ、この反応媒体に4.62 gの硫酸アルミニウム水和物 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ を加え、次いでこれを常温において12時間攪拌し、濾過して硫酸カルシウムを除去し、蒸発させ、次いでプライマリ真空下で60℃において乾燥させる。錯体 $\{(CH_3)C[CH_2C(C(CN)_2)O-][C(C(CN)_2)O-]_2\}Al$  (IIA1タイプ)が82%の収率で得られた。

#### 【0337】

この錯体は、LiF、NaF、KF、LiCl、NaCl、KCl、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOCN、KOCN、NaN<sub>3</sub>、KN<sub>3</sub>、NaCN、KCN、LiCl、NaCl及びKClとの付加物を形成し、これらは極性非プロトン性溶媒中に可溶だった。

10

#### 【0338】

例52

#### 【0339】

0℃に冷却したメタノール30ミリリットルに、3.96 gの商品として入手できるマロン酸ジエチル $CH_2(CO_2CH_3)_2$ 及び6.5 gのナトリウムメトキシドを少量ずつ加える。得られた透明溶液に、10ミリリットルのメタノール中に3.67 gのクロロイソ酪酸 $Cl(CH_3)_2CCO_2H$ を含有させた溶液を、1時間かけて滴下する。この反応混合物を常温において24時間攪拌する。形成した塩化ナトリウム沈殿を濾別し、3ミリリットルの水を加える。1時間後に、 $HC[C(CH_3)_2CO_2Na][CO_2Na]_2$ 沈殿が形成し、これをエタノール中で洗浄後に抽出する。この塩2.56 gを15ミリリットルのイソプロパノール中に懸濁させ、ジクロロメタン中の三塩化ホウ素の商品として入手できる1M溶液10ミリリットルを加える。沈殿したNaClを濾別し、錯体 $HC[C(CH_3)_2CO_2-][CO_2-]_2B^-$  (IIBタイプ)が得られた。この溶液を蒸発させて結晶質の固体を得た。この固体はKF、NaF、NaOCN、NaCN、KCN及びNaN<sub>3</sub>との付加物を形成し、この付加物はDMF中に可溶だった。

20

#### 【0340】

例53

#### 【0341】

0℃に冷却した無水エタノール30ミリリットルに、5.22 gの商品として入手できるメチルマロン酸ジエチル $CH_3CH(CO_2C_2H_5)_2$ 及び5 gのナトリウムエトキシドを少量ずつ加える。次いで、10ミリリットルのエタノール中に3.67 gのブロモジフルオロ酢酸 $BrF_2CCO_2H$ を含有させた溶液を1時間かけて滴下する。この反応混合物を常温において24時間攪拌し、次いで3ミリリットルの水を加える。1時間後に、 $CH_3C[CF_2CO_2Na][CO_2Na]_2$ 沈殿が形成し、これをエタノール中で洗浄後に抽出して生成したNaBrを除去する。この塩2.78 gを15ミリリットルのイソプロパノール中に懸濁させ、2.41 gの塩化アルミニウム水和物を加える。NaCl沈殿を濾別し、アルミニウム錯体 (IIA1タイプ)と塩化ナトリウムとの付加物 $\{HC[CF_2CO_2-][CO_2-]_2AlCl\}^-Na^+$ を得た。アセトニトリル中でNaFで処理した時に、この付加物は $\{HC[C(CH_3)_2CO_2-][CO_2-]_2AlF\}^-Na^+$ 及びNaCl沈殿を与えた。

30

40

#### 【0342】

例54

#### 【0343】

0℃に冷却したアセトニトリル80ミリリットル中の商品として入手できるメチルマロン酸ジエチル $CH(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ 17.42 gに、攪拌しながら、アセトニトリル25ミリリットル中のプロピレンオキシド6 g及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) 20滴を、滴下漏斗によって滴下する。反応生成物を回転式蒸発器で処理し、商品として入手できる塩酸5ミリリットルで酸性にした水100ミリリットルで取り出し、次いでジクロロメタンで抽出し、次いでジクロロメタンを蒸発させて除去する。1-ヒドロキシー-2-メチル-3,3-ジ- (エトキシカルボニル) ブタ

50

ン(CH<sub>3</sub>)C[CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH](CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>が88%の収率で得られた。

#### 【0344】

このアルコールジエステル10gを、イソプロパノール40ミリリットル中でLiOH・H<sub>2</sub>O 4g (1:2.2の割合)で、常温において12時間加水分解する。得られた白色沈殿を遠心分離し、20ミリリットルずつのイソプロパノールで3回洗浄し、次いでプライマリ真空下で60℃において乾燥させる。得られた塩(CH<sub>3</sub>)C[CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH](CO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub> 3.76gをTHF中に懸濁させ、次いで1.96gの硫酸及び2.91gのホウ酸トリエチルで処理する。形成したLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>沈殿を遠心分離によって除去して、錯体(CH<sub>3</sub>)C[CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-](CO<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>B (IIBタイプ)が無色固体の形で得られた。

10

#### 【0345】

例55

#### 【0346】

商品として入手できるエチルマロン酸ジエチルCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 18.8gに、20滴の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン及び9gのエチレンカーボネートを加える。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら165℃に加熱し、CO<sub>2</sub>を放出させる。気体の放出が止まったら(約2時間)、混合物を冷却し、150ミリリットルの水中に注ぎ、式C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH](CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の1-ヒドロキシ-3,3-ジ- (エトキシカルボニル) ペンタンアルコールジエステルをヘキサンで抽出する。収率75%。

20

#### 【0347】

このアルコールジエステル11.6gを、50ミリリットルのメタノール中で6gの塩化カルシウム、4.4gのシアナミド及び12.5gのテトラメチルグアニジンにより、60℃において48時間処理する。形成した白色沈殿を遠心分離し、20ミリリットルずつのメタノールで3回洗浄し、プライマリ真空下で60℃において乾燥させて、カルシウム塩[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH](CONCN)<sub>2</sub>]Caを得た。

#### 【0348】

この塩2.48gをエタノール中に懸濁させ、無水シュウ酸900mg及びホウ酸トリメチル1.04gで処理する。CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沈殿を遠心分離によって除去し、蒸発後に錯体C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-)[C(NCN)O-]<sub>2</sub>B (IIBタイプ)が無色固体の形で得られた。KF、KOCN、NaOCN又はNaCNを加えて得られた付加物は、DMF中及びアセトニトリル中に非常に可溶だった(>10g/リットル)。

30

#### 【0349】

例56

#### 【0350】

0℃に冷却した50ミリリットルの無水THF中に水素化ナトリウム4.8gを含有させた懸濁液に、50ミリリットルのTHF中に希釈した17.4gのメチルマロン酸ジエチルを滴下し、次いで攪拌しながら11.6gの2-クロロエチルアミン塩酸塩を少量ずつ加える。24時間の反応後に、水素がもはや放出されなくなったら、懸濁液を濾過して生成したNaClを除去し、生成物を、120ミリリットルの1M-HCl中に溶解させ、エーテルで抽出し、15gの炭酸水素ナトリウムを加え、ジクロロメタンで抽出し、次いでジクロロメタンを蒸発させて除去することによって精製する。

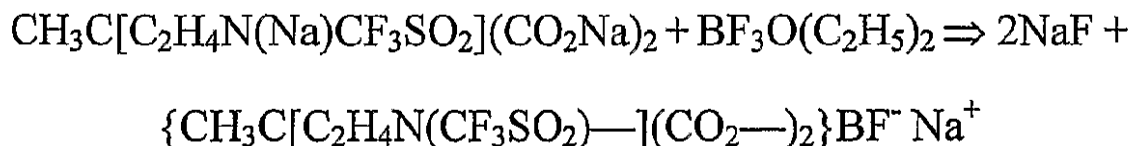
40

#### 【0351】

得られたアミノジエステルCH<sub>3</sub>C[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>](CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 4.34gを、25ミリリットルのTHF中で、4gのトリフルオロメタンスルホンイルイミダゾールCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)で処理し、次いで2.0gの水酸化ナトリウム及び15ccのエタノールを加える。24時間後に、沈殿を遠心分離し、15ミリリットルずつの無水エタノールで3回洗浄する。20ミリリットルのジメチルホルムアミド中のCH<sub>3</sub>C[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(Na)CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>](CO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub>塩3.6gに、1.42gの三フッ化ホウ素エーテラートBF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を加えて、次の反応式に従って反応させる。

50

【化 7 9】



【0 3 5 2】

次いで、フッ化ナトリウムを濾過によって除去する。

【0 3 5 3】

10

例 5 7

【0 3 5 4】

商品として入手できるブチルマロン酸ジエチル  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  から、例 1 の方法によって、1, 2, 2-トリ (エトキシカルボニル) ヘキサン  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  を調製する。この化合物 30.2 g を 100 ミリリットルのイソプロパノール中で  $40^\circ\text{C}$  において 19.5 g のナトリウムモノシアナミドによって 24 時間処理する。沈殿したナトリウム塩  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NCN})\text{ONa}][\text{C}(\text{NCN})\text{ONa}]_2$  を遠心分離し、30 ミリリットルずつのイソプロパノールで 3 回洗浄し、次いで真空下で  $50^\circ\text{C}$  において乾燥させる。

【0 3 5 5】

20

エタノール中で 6 g の硫酸アルミニウム水和物  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と前記ナトリウム塩 9.24 g とを反応させることによって、アルミニウム錯体  $\{(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NCN})\text{O—}][\text{C}(\text{NCN})\text{O—}]_2\}\text{Al}$  (IIA1 タイプ) を調製する。硫酸ナトリウム沈殿を遠心分離によって除去し、溶液を蒸発させてアルミニウム錯体を得て、これをプライマリ真空下で  $75^\circ\text{C}$  において乾燥させる。

【0 3 5 6】

この錯体は、ほとんどの極性非プロトン性溶媒中、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、環状アルキル又はフルオロアルキルカーボネート (例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート又はフルオロメチルエチレンカーボネート等)、エステル類 (例えばギ酸メチル及び及び  $\gamma$ -ブチロラクトン等)、エーテル類 [例えば THF、グリコールオリゴエステル及びポリ (エチレンオキシド) 等]、オン性リガンド (例えばエチルメチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド等) 及びそれらの混合物等の中で可溶だった。こうして調製されたルイス酸は、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOCN}$ 、 $\text{KOCN}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{KN}_3$ 、 $\text{NaCN}$  及び  $\text{KCN}$  との錯体を形成し、それら自体も同様の溶媒中に可溶である。

30

【0 3 5 7】

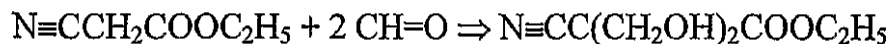
例 5 8

【0 3 5 8】

40

次の反応式に従って、2-メチルアミノ-1, 3-プロパンジオールを調製する。  
・次の反応に従って触媒塩基 (テトラメチルグアニジン) の存在下で商品として入手できるシアノ酢酸エチルを 2 当量のパラホルムアルデヒドで処理：

【化 8 0】



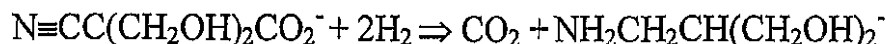
・次の反応に従う脱カルボキシル：

【化 8 1】



・ 次の反応に従う接触脱水素：

【化 8 2】



【0 3 5 9】

10

得られたアミノグリコール  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  10.5 g を 30 ミリリットルのアセトニトリル中に溶解させ、30 ミリリットルの ACN 中の商品として入手できるスルホニルジイミダゾール  $\text{SO}_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2$  9.9 g を滴下することによって処理し、次いで 9.7 g のスルファミン酸で処理する。沈殿したスルファミン酸イミダゾリウムを濾別し、溶液を蒸発させる。スルファミド  $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2\text{OH})_2$  をイソプロパノール／トルエン混合物から再結晶して、分析上純粋な生成物が得られた。

【0 3 6 0】

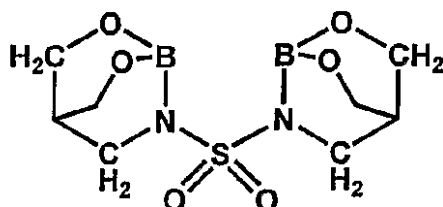
このスルファミド 5 g 及びホウ酸トリエチル  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  5.36 g を 10 ミリリットルのアセトニトリル中で混合し、得られた透明溶液を蒸発させる。

20

【0 3 6 1】

こうして形成された次式：

【化 8 3】



30

の二核錯体は、塩  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOCN}$ 、 $\text{KOCN}$  及び  $\text{NaN}_3$  との付加物を形成し、これらは極性非プロトン性溶媒中に可溶だった。

【0 3 6 2】

例 5 9

【0 3 6 3】

商品として入手できる酸及びリチウムから調製したイタコン酸二リチウム塩  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Li})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li})$  18 g を、60 ミリリットルの商品として入手できるアンモニア溶液中で 2 時間還流する。過剰分のアンモニアを除発させて除去し、固体残渣の塩  $\text{N}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Li})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}))_2$  7.94 g を 30 ミリリットルのトリフルオロエタノール中に懸濁させ、4 g のカルボニルジイミダゾール  $\text{CO}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2$  を加えて攪拌する。1 時間後に、ジオキサン 30 モルを加え、沈殿を遠心分離し、20 ミリリットルずつのイソプロパノールで 3 回洗浄し、次いで乾燥させる。得られた生成物を、 $\text{SO}_3\text{H}$  官能基を有する Dowex（登録商標）マクロ孔質イオン交換樹脂に通した後に、酸  $(\text{HO}_2\text{C})_2(\text{HO}_2\text{CCH}_2)\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$  が得られる。交換用に用いた溶媒を蒸発させた後に、白色結晶質固体の形の酸が得られた。

40

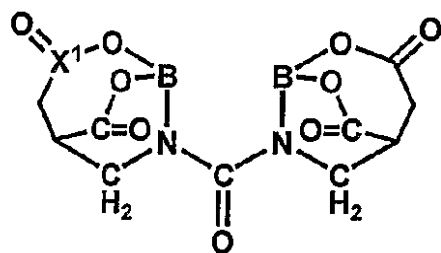
【0 3 6 4】

この固体 3.65 g 及びホウ酸トリメチル 2.08 g を 10 ミリリットルのメタノールに加える。得られた透明溶液を蒸発させ、真空下で 80 °C において乾燥させて、次式の錯

50

体を得た。

【化 8 4】



10

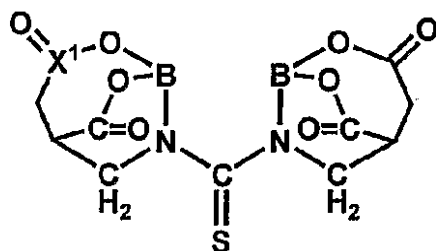
【0 3 6 5】

この錯体は、塩  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  及び  $\text{KO}_2$  のアニオンとの付加物を形成する。

【0 3 6 6】

カルボニルジイミダゾールをチオカルボニルジイミダゾールに置き換えて、上記の手順を再現し、対応するチオ尿素を得た。

【化 8 5】



20

【0 3 6 7】

酸化及び二量体化の後に、この錯体は二カチオン性化合物を与え、この化合物は Z 及び Z' アニオンについて非常に高い錯化定数を有していた。

【0 3 6 8】

例 6 0

30

【0 3 6 9】

40 ミリリットルのジメチルホルムアミド中の 17.4 g の商品として入手できるメチルマロン酸ジエチル  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  に、0.7 ミリリットルのテトラメチルグアニジン、4.8 g のスルファミド  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  及び 6 g のパラホルムアルデヒド  $(\text{CH}_2=\text{O})_n$  を加える。この混合物を  $50^\circ\text{C}$  において 24 時間攪拌し、次いで 150 ミリリットルの水中に注ぐ。このテトラエステルを 40 ミリリットルずつのエーテルで 3 回抽出し、抽出物を混合し、蒸発させて、化合物  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2(\text{CH}_3)\text{CCH}_2\text{NHSO}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  を得た。

【0 3 7 0】

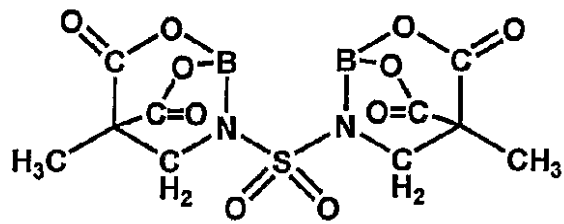
テトラエステル 4.68 g を比 50 / 50 のエタノール / 水混合物 20 ミリリットル中で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  6 g で処理して、 $[(\text{O}_2\text{C})_2(\text{CH}_3)\text{CCH}_2\text{NHSO}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Ca}_2$  を得た。

40

【0 3 7 1】

無水シュウ酸 910 mg と前記カルシウム塩 2.45 g 及びホウ酸 1.23 g とをメタノール中で反応させ、 $\text{CaC}_2\text{O}_4$  を分離し、蒸発させた後に、次式：

【化 8 6】

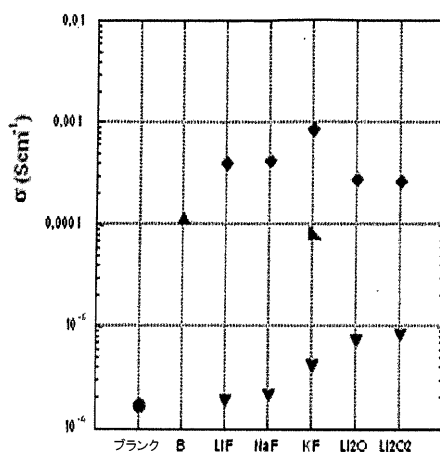


の二核錯体が結晶の形で得られた。この錯体は、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KO}_2$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{NaCN}$ 及び $\text{KCN}$ との付加物を形成する。

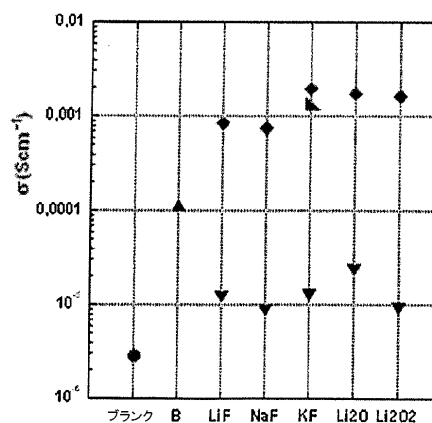
【0372】

加水分解剤としての $\text{Ca(OH)}_2$ を $\text{NaHNCN}$ 又は $\text{LiCH(CN)}_2$ に置き換えると、 $\text{C=O}$ の $\text{C=NCN}$ 又は $\text{C=C(CN)}_2$ による置換が得られ、それによって極性非プロトン性溶媒中での対応付加物の溶解性が増す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

|                 |           |         |             |
|-----------------|-----------|---------|-------------|
| (51)Int.Cl.     |           | F I     |             |
| C 0 7 C 51/363  | (2006.01) | C 0 7 C | 25/13       |
| C 0 7 C 63/68   | (2006.01) | C 0 7 C | 51/363      |
| C 0 7 C 253/30  | (2006.01) | C 0 7 C | 63/68       |
| C 0 7 C 255/40  | (2006.01) | C 0 7 C | 253/30      |
| C 0 7 C 69/63   | (2006.01) | C 0 7 C | 255/40      |
| C 0 7 C 201/12  | (2006.01) | C 0 7 C | 69/63       |
| C 0 7 C 205/11  | (2006.01) | C 0 7 C | 201/12      |
| C 0 7 D 207/34  | (2006.01) | C 0 7 C | 205/11      |
| C 0 7 D 301/00  | (2006.01) | C 0 7 D | 207/34      |
| C 0 7 D 303/08  | (2006.01) | C 0 7 D | 301/00      |
| C 0 8 F 8/18    | (2006.01) | C 0 7 D | 303/08      |
| C 0 8 F 14/20   | (2006.01) | C 0 8 F | 8/18        |
| C 0 8 G 65/24   | (2006.01) | C 0 8 F | 14/20       |
| H 0 1 M 10/0567 | (2010.01) | C 0 8 G | 65/24       |
| C 0 7 B 61/00   | (2006.01) | H 0 1 M | 10/0567     |
|                 |           | C 0 7 B | 61/00 3 0 0 |

- (74)代理人 110000523  
 アクシス国際特許業務法人
- (72)発明者 ミッシェル・アルマン  
 フランス国エフ75014パリ、リュ・ダゲール8
- (72)発明者 ジャンーマリー・タラスコン  
 フランス国エフ91540メヌスィー、リュ・ロンサール、11
- (72)発明者 ナディ・ルシャム  
 フランス国エフ80000アミヤン、アヴニユ・ポール・クロードル、デ352、レジダース・バ  
 イリー・クレスト
- (72)発明者 シルビー・グルギヨン  
 フランス国エフ60960フキエール、リュ・デュ・トゥール・ド・ヴィレ3
- (72)発明者 ステファン・ローレル  
 フランス国エフ80470サヴァーズ、リュ・キントラベル23
- (72)発明者 シャンムカラジュ・デヴァラジュ  
 フランス国エフ80000アミヤン、リュ・デ・タンテュリエ、アルク・アン・シエル・セ105

審査官 上村 直子

- (56)参考文献 ソ連国特許発明第00546598 (SU, A)  
 特開平08-048839 (JP, A)  
 特公昭48-017859 (JP, B1)  
 特開2004-339475 (JP, A)  
 米国特許第03009791 (US, A)  
 特表2003-536229 (JP, A)  
 特開平09-297324 (JP, A)  
 米国特許第06022643 (US, A)  
 BROWN, H.C. and FLETCHER, E.A., Compounds with boron at the bridgehead-A study of the steric consequences of planar boron, Journal of the American Chemical Society, 1951年, 73, 2808-2813  
 SCHWARZ, J.M. et al., Thermal analysis of boron complexes containing ligands of the typ

e R-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, Journal of Thermal Analysis, 1974年, 6(5), 577-84

VEGNERE,A. et al., Complexes of boric acid with 2,2-dihydroxymethyl-1-propanol and 2,2-dihydroxymethyl-3-methyl-1-butanol, Zhurnal Obshchei Khimii, 1974年, 44(10), 2213-21

TAYLOR,M.J. et al., Triol borates and aminoalcohol derivatives of boric acid: their formation and hydrolysis, Polyhedron, 1996年, 15(19), 3261-3270

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )