

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7369700号
(P7369700)

(45)発行日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(24)登録日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 9/50 (2006.01)

C 0 7 F 9/50

C S P

C 0 7 F 9/58 (2006.01)

C 0 7 F 9/58

Z

C 0 7 C 323/25 (2006.01)

C 0 7 C 323/25

C 0 7 C 33/22 (2006.01)

C 0 7 C 33/22

C 0 7 C 29/149 (2006.01)

C 0 7 C 29/149

請求項の数 10 (全82頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-541237(P2020-541237)

(86)(22)出願日 令和1年9月3日(2019.9.3)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/034621

(87)国際公開番号 WO2020/050271

(87)国際公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

審査請求日 令和4年7月12日(2022.7.12)

(31)優先権主張番号 特願2018-165166(P2018-165166)

(32)優先日 平成30年9月4日(2018.9.4)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目3番1号

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100128761

弁理士 田村 恭子

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 舟根 茂留

神奈川県平塚市西八幡一丁目4番1号

高砂香料工業株式会社内

審査官 前田 憲彦

最終頁に続く

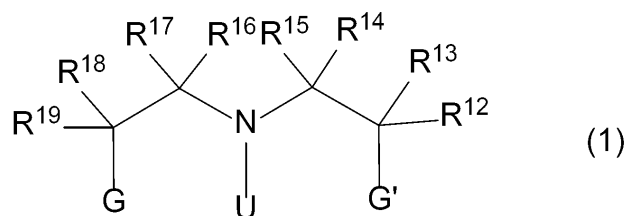
(54)【発明の名称】 4座ジアミノジホスフィン配位子、遷移金属錯体及びそれらの製造方法並びにその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)：

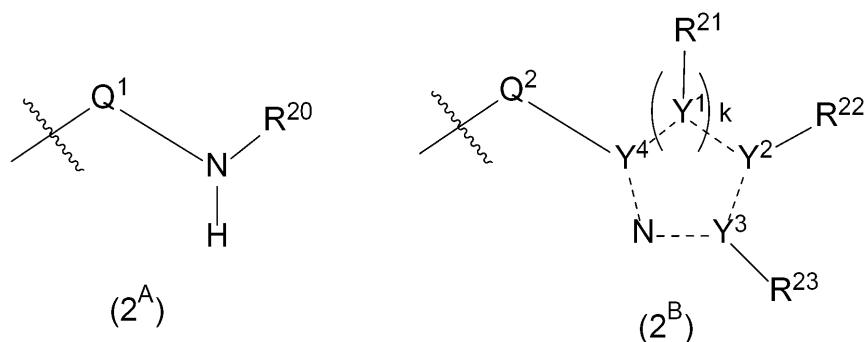
【化1】



【式中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は、水素原子を表し、

Uは下記一般式(2^A)又は(2^B)：

【化 2】



10

(式中、点線は交互に単結合又は二重結合を表し、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

Q¹はエチレン基を表し、Q²はメチレン基を表し、

R²⁰は、水素原子又はメチル基を表し、

Y¹、Y²、Y³及びY⁴は炭素原子であり、

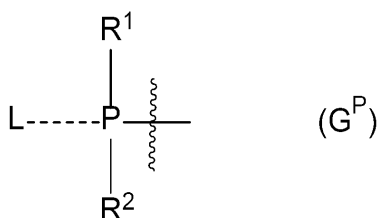
R²¹、R²²及びR²³は水素原子を表し、

kは2である。)

で表される基を表し、

G及びGは下記一般式(G^P):

【化 3】



30

(式中、点線は配位結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

Lは孤立電子対又はBH₃を表し、

R¹及びR²はフェニル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基、又はtertブチル基を表す。)

で表される基を表す。]

で表される化合物又はそのブレンステッド酸塩。

【請求項 2】

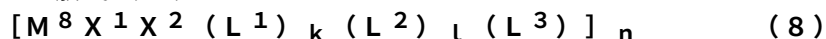
請求項 1に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を配位子として有する遷移金属錯体。

【請求項 3】

金属種が、マンガン、ルテニウム及びコバルトからなる群から選択される 1 種以上である、請求項 2に記載の遷移金属錯体。

【請求項 4】

一般式 (8) :



(式中、M⁸はRuを表し、X¹及びX²は各々独立して、ヒドリド基、ハロゲノ基、又はテトラヒドロホウ酸イオンを表し、L¹及びL²は各々独立して、3級ホスフィン、ホスファイト、又は一酸化炭素を表し、k及びlはそれぞれL¹及びL²の配位数を表し、各々独立して0又は1を示し、L³は、請求項 1又は2に記載の化合物を表し、nは1又は2を表し、k及びlの総和が1～2の整数値である場合は1を、この総和が0である場合

50

は 1 又は 2 を示す。)

で表される、請求項 3 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 5】

下記一般式 (9) :



(式中、 M^9 は Co を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々独立して、ヒドリド基、ハロゲノ基、又はテトラヒドロホウ酸イオンを表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して、3 級ホスフィン、ホスファイト、又は一酸化炭素を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して 0 又は 1 を示し、 L^3 は、請求項 1 又は 2 に記載の化合物を表す。)

で表される、請求項 3 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 6】

下記一般式 (11) :



(式中、 X は、ヒドリド基、ハロゲノ基、又はテトラヒドロホウ酸イオンを表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して、3 級ホスフィン、ホスファイト、又は一酸化炭素を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して 0 又は 1 を示し、 L^3 は、請求項 1 又は 2 に記載の化合物を表す。)

で表される、請求項 3 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 7】

L^1 が CO であり、 k が 1 であり、 l が 0 であり、及び n が 1 である、請求項 4 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 8】

請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の遷移金属錯体の存在下、エステル類を水素化還元することを含む、アルコール類、アルデヒド類、又はヘミアセタール類の製造方法。

【請求項 9】

請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の遷移金属錯体の存在下、ケトン類を水素化還元することを含む、アルコール類の製造方法。

【請求項 10】

請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の遷移金属錯体の存在下、アルコール類とアミン類を脱水縮合することを含む、アルキルアミン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規 4 座ジアミノジホスフィン配位子及びその製造法、該配位子を有する遷移金属錯体及びその製造法、並びにこの錯体を触媒として用いた、ケトン類、エステル類、及びアミド類を水素化還元してアルコール類、アルデヒド類、ヘミアセタール類、ヘミアミナル類を製造する方法、アルコール類、ヘミアセタール類、ヘミアミナル類を酸化してカルボニル化合物を製造する方法、及びアルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケトン類、エステル類、及びアミド類を水素化還元してアルコール類を得る方法は工業上重要な反応である。特に触媒的水素化による還元は副生成物の低減、良好な操作性、作業の安全性などからアルコール類の製造法として有用である。また、光学活性なアルコール類は医薬品、農薬、香料などの生理活性物質、及びそれらの合成中間体として重要であり、ケトン類の不斉水素化や光学活性エステルの水素化還元は光学活性アルコールの製造法として有用である。

【0003】

また、アルコール類の酸化によりカルボニル化合物を得る手法も工業上重要である。一般的に酸化剤として用いられる過酸化物は爆発性を持つため、工業スケールでは危険を伴

10

20

30

40

50

うが、遷移金属を触媒として用いる手法は過酸化物を必要としないため、安全面で優位である。

【0004】

還元触媒としては、金属として白金やクロム等を用いた不均一型の触媒と、金属としてルテニウム、イリジウムやロジウム等を用いた均一型の触媒が挙げられる。不均一型の触媒を用いる反応には一般的に高温、高圧が必要であり、安全面に問題を有するため、均一型の触媒が工業上優位である。特にルテニウムを金属とする錯体はイリジウムやロジウムを金属とする錯体よりもコスト面で優位である。

【0005】

ケトンやエステルなどのカルボニル基の還元触媒として、2つのホスフィノ基及びイミノ基からなる3座アミノジホスフィン配位子、及び一酸化炭素や3級ホスフィン類を配位子として有するルテニウム錯体が報告されている（特許文献1）。また、2つのホスフィノ基及びイミノ基を持つ3座アミノジホスフィン配位子と一酸化炭素を配位子として有するルテニウム錯体を用いたアミドの水素化反応やアルコールの酸化反応も報告されている（特許文献2，3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2011/048727号

国際公開第2012/039098号

国際公開第2012/144650号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、製造及び取り扱いが容易で、比較的安価に調達できる遷移金属錯体、及びその製造法、更には該遷移金属錯体を触媒としてケトン類、エステル類、及びアミド類をそれぞれ水素化還元し対応するアルコール類、アルデヒド類、ヘミアセタル類、及びヘミアミナル類を製造する方法、該遷移金属錯体を触媒としてアルコール類を酸化し対応するカルボニル化合物を製造する方法、及び該遷移金属錯体を触媒としてアルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類を製造する方法を提供することにある。これらの反応ではコスト面や残留金属の問題から工業的に使用する場合、より高い触媒活性を示す錯体が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記の事情に鑑み、鋭意検討を行った結果、単純な構造の新規PNNP4座配位子を有することを特長とする遷移金属錯体を見出した。これらの配位子及び錯体は容易に取り扱うことができる。

また、本発明によって見出された遷移金属錯体は、ケトン類、エステル類、アミド類の水素化還元反応、及びアルコール類の酸化反応、及びアルコール類を炭素源とするアミン類のアルキル化反応において高い触媒活性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

本発明は、以下の〔1〕から〔21〕に関するものである。

〔1〕一般式（1）：

10

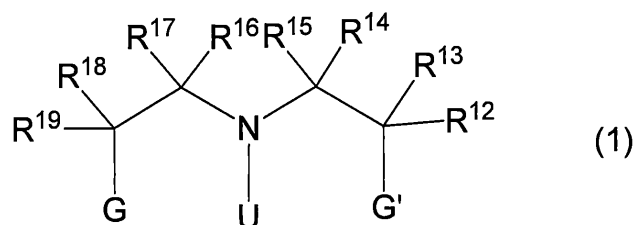
20

30

40

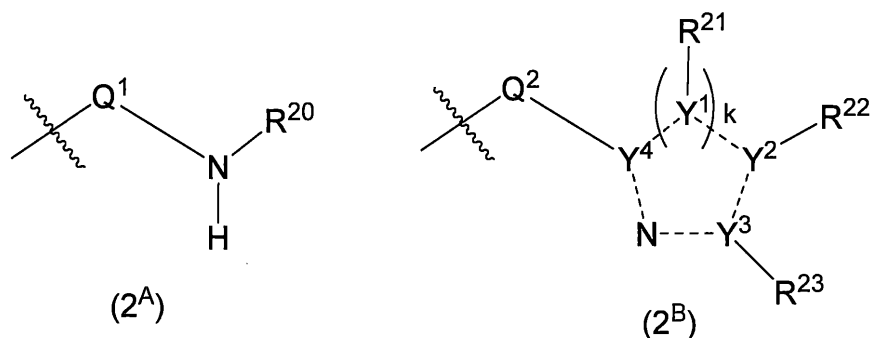
50

【化 1】



〔式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は各々独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表し、
Uは下記一般式(2^A)又は(2^B)：

【化 2】



〔式中、点線は各々独立して単結合又は二重結合を表し、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

Q^1 及び Q^2 は各々独立して置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、

R^{20} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表し、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は各々独立して、炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも二つは炭素原子であり、

R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアラルキルオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、又はハロゲノ基を表し、 R^{21} と R^{22} 、又は R^{22} と R^{23} は互いに結合して、置換基を有してもよい芳香環又は置換基を有してもよい複素芳香環を形成してもよく、

kは1または2である。）

で表される基を表し、

G及びG'は各々独立して水素原子であるか、G及びG'の少なくとも一方は下記一般式(G^P)：

10

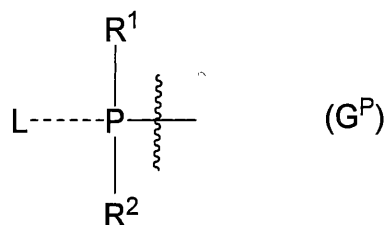
20

30

40

50

【化 3】



(式中、点線は配位結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

L は孤立電子対又は B H₃ を表し、

R¹ 及び R² は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、R¹ 及び R² は互いに結合して、隣接するリン原子と共に置換基を有していてもよい環を形成してもよい。) で表される基、又は

下記一般式 (G^S) :

【化 4】



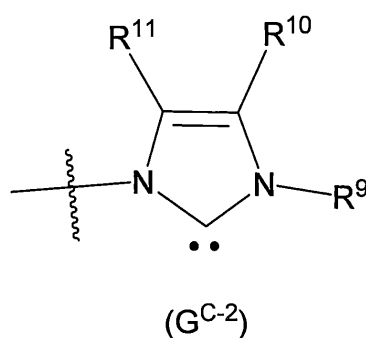
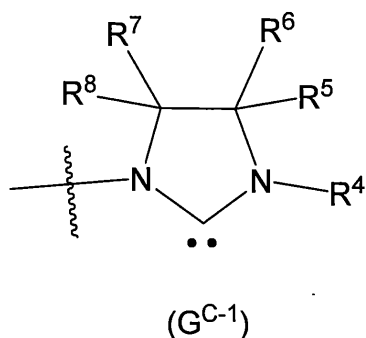
(式中、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

R³ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。)

で表される基、又は

下記一般式 (G^{C-1}) 又は (G^{C-2}) :

【化 5】



(式中、二重線は二重結合を表し、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

R⁴ 及び R⁹ は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアラルキルオキシ基、又は置換基を有してもよいアミノ基を表す。)

で表される基を表す。]

で表される化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[2] 一般式(1)において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} がいずれも水素原子である、前記[1]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

10

[3] Q^1 がエチレン基であり、 R^{20} が水素原子である、前記[2]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[4] Q^2 がメチレン基であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 がいずれも炭素原子であり、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} がいずれも水素原子であり、及び k が2である、前記[2]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[5] G が G^P である、前記[3]又は[4]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[6] G^P において L が孤立電子である、前記[5]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

20

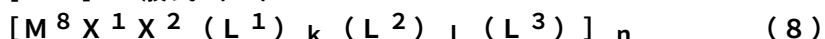
[7] R^1 及び R^2 が各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基である、前記[6]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[8] R^1 及び R^2 がフェニル基である、前記[7]に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩。

[9] 前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を配位子として有する遷移金属錯体。

[10] 金属種が、マンガン、第8族遷移金属、第9族遷移金属及び第10族遷移金属からなる群から選択される1種以上である、前記[9]に記載の遷移金属錯体。

[11] 一般式(8)：



30

(式中、 M^8 はFe、Ru又はOsを表し、 X^1 及び X^2 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1を示し、 L^3 は、前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を表し、 n は1又は2を表し、 k 及び l の総和が1～2の整数値である場合は1を、この総和が0である場合は1又は2を示す。)

で表される、前記[10]に記載の遷移金属錯体。

[12] 下記一般式(9)：

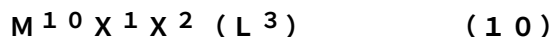


40

(式中、 M^9 はCo、Rh又はIrを表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1を示し、 L^3 は、前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を表す。)

で表される、前記[10]に記載の遷移金属錯体。

[13] 下記一般式(10)：



(式中、 M^{10} はNi、Pd又はPtを表し、 X^1 及び X^2 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^3 は、前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を表す。)

で表される、前記[10]に記載の遷移金属錯体。

50

[14] 下記一般式(11)：



(式中、Xは1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、k及びlはそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1を示し、 L^3 は、前記[1]～[8]のいずれか1項に記載の化合物又はそのブレンステッド酸塩を表す。)

で表される、前記[10]に記載の遷移金属錯体。

[15] M^8 がRuである、前記[11]に記載の遷移金属錯体。

[16] L^1 がCOであり、kが1であり、lが0であり、及びnが1である、前記[15]に記載の遷移金属錯体。

[17] 前記[9]～[16]のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の存在下、エステル類を水素化還元することを含む、アルコール類、アルデヒド類、又はヘミアセタル類の製造方法。

[18] 前記[9]～[16]のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の存在下、アミド類を水素化還元することを含む、アルコール類、アルデヒド類、ヘミアミナル類、又はアミン類の製造方法。

[19] 前記[9]～[16]のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の存在下、ケトン類を水素化還元することを含む、アルコール類の製造方法。

[20] 前記[9]～[16]のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の存在下、アルコール類、ヘミアセタル類、又はヘミアミナル類を脱水素することを含む、カルボニル化合物の製造方法。

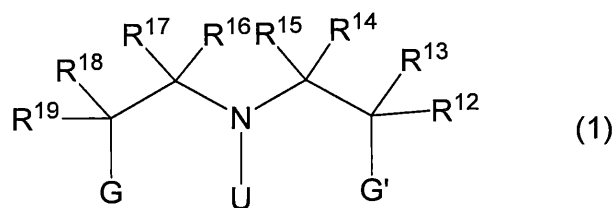
[21] 前記[9]～[16]のいずれか1項に記載の遷移金属錯体の存在下、アルコール類とアミン類を脱水縮合することを含む、アルキルアミン類の製造方法。

[0010]

また、本発明は、以下の[1]から[19]に関するものである。

[1] 一般式(1)で表されることを特徴とする化合物。

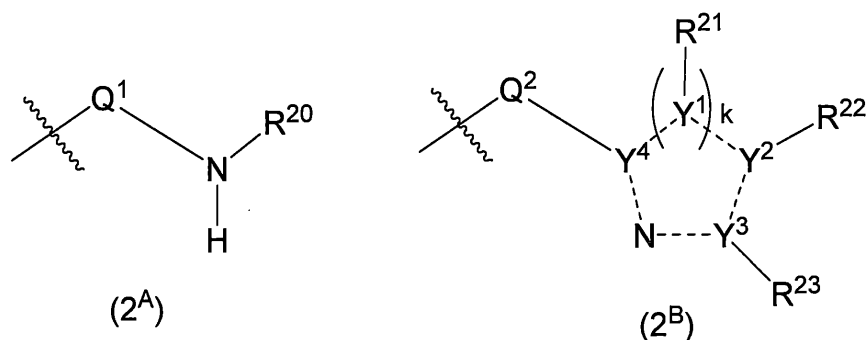
[化6]



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基を表す。)

Uは下記一般式(2^A)または(2^B)

[化7]



(式中、点線は各々独立して単結合または二重結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表す。

Q^1 及び Q^2 は各々独立して置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基、又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。

R^{20} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基及び置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

$Y^1 \sim Y^4$ は各々独立して、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を表し、 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも二つは炭素原子である。

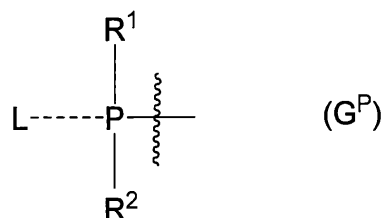
$R^{21} \sim R^{23}$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいアラルキロキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基及びハロゲノ基を表す。 R^{21} と R^{22} 、又は R^{22} と R^{23} は互いに結合して、置換基を有していてもよい芳香環及び複素芳香環を形成してもよい。

k は 1 または 2 である。)

で表される基を表す。

G は下記一般式 (G^P)

【化 8】



(式中、点線は配位結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表す。

L は孤立電子対又は BH_3 を表す。

R^1 及び R^2 は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいアラルキロキシ基及び置換基を有していてもよいアミノ基を表す。 R^1 及び R^2 は互いに結合して、隣接するリン原子と共に置換基を有していてもよい環を形成してもよい。)

で表される基、

及び下記一般式 (G^S)

【化 9】



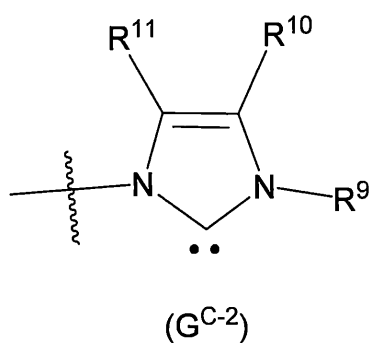
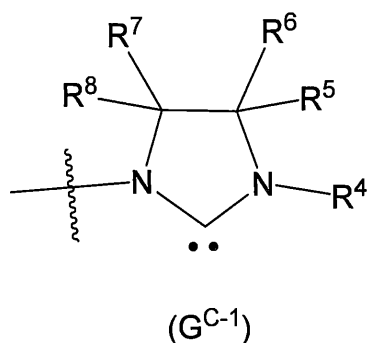
(式中、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表す。

R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。)

で表される基、

及び下記一般式 (G^{C-1}) 及び (G^{C-2})

【化10】



10

(式中、二重線は二重結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表す。

R^4 と R^9 は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基及び置換基を有してもよいアラルキル基を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアラルキルオキシ基及び置換基を有してもよいアミノ基を表す。)

20

で表される基を表す。

〔2〕一般式(1)において、 $R^{12} \sim R^{19}$ がいずれも水素原子である、前記〔1〕に記載の化合物。

〔3〕 Q_1 がエチレン基であり R^{20} が水素原子である前記〔2〕に記載の化合物。

〔4〕 Q_2 がメチレン基、 $Y^1 \sim Y^4$ がいずれも炭素原子、 $R^{21} \sim R^{23}$ がいずれも水素原子、及び k が2である、前記〔2〕に記載の化合物。

〔5〕 G が G^P である前記〔3〕又は〔4〕のいずれか1つに記載の化合物。

〔6〕 G^P が $P R^1 R^2$ であることを特徴とする、前記〔5〕に記載の化合物。

30

〔7〕 R^1 及び R^2 が各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基であることを特徴とする前記〔6〕に記載の化合物。

〔8〕 R^1 及び R^2 がフェニル基である前記〔7〕に記載の化合物。

〔9〕前記〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の化合物を配位子として有する金属錯体。

〔10〕金属種が、第8族遷移金属、第9族遷移金属及び第10族遷移金属であることを特徴とする、前記〔9〕に記載の金属錯体。

〔11〕一般式(8)で表されることを特徴とする、前記〔10〕に記載の金属錯体。

$[M^8 X^1 X^2 (L^1)_k (L^2)_l (L^3)]_n$ (8)

(式中、 M^8 はFe、Ru及びOsを表す。 X^1 及び X^2 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表す。 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1を示す。 L^3 は、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の化合物を表す。 n は1又は2を表し、 k 及び l の総和が1～2である場合は1を、総和が0である場合は1又は2を示す。)

40

〔12〕下記一般式(9)で表されることを特徴とする、前記〔10〕に記載の金属錯体。
 $M^9 X^1 X^2 X^3 (L^1)_k (L^2)_l (L^3)$ (9)

(式中、 M^9 はCo、Rh及びIrを表す。 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表す。 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1を示す。 L^3 は、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の化合物を表す。)

〔13〕下記一般式(10)で表されることを特徴とする、前記〔10〕に記載の金属錯

50

体。

$M^{10}X^1X^2(L^3) \quad (10)$

(式中、 M^{10} はNi、Pd及びPtを表す。 X^1 及び X^2 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表す。 L^3 は、前記[1]～[8]のいずれか1つに記載の化合物を表す。)

[14] M^8 がRuであることを特徴とする、前記[11]に記載の金属錯体。

[15] L^1 がCO、kが1、lが0及びnが1であることを特徴とする、前記[14]に記載の金属錯体。

[16] 前記[9]～[15]のいずれか1つに記載の金属錯体存在下、エステル類を水素化還元することを特徴とする、アルコール類、アルデヒド類、又はヘミアセタール類の製造方法。

[17] 前記[9]～[15]のいずれか1つに記載の金属錯体存在下、アミド類を水素化還元することを特徴とする、アルコール類、アルデヒド類、ヘミアミナル類、又はアミン類の製造方法。

[18] 前記[9]～[15]のいずれか1つに記載の金属錯体存在下、アルコール類、ヘミアセタール類、またはヘミアミナル類を脱水素することを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

[19] 前記[9]～[15]のいずれか1つに記載の金属錯体存在下、アルコール類とアミン類を脱水縮合することを特徴とするアルキルアミンの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の好ましい態様によれば、本発明の一般式(1)で表される新規化合物は、四座配位子として機能し、種々の遷移金属化合物と反応させることで種々の有機合成反応において優れた触媒活性を示す遷移金属錯体を合成することが出来る。

例えば、本発明の新規ルテニウム錯体は、PNNPで表される4座ジアミノジホスフィンとルテニウム化合物から容易に調製することができ、工業的な使用に適したものである。本発明の好ましい態様によれば、本発明のルテニウム錯体は触媒活性が高く、例えば、水素供与体存在下、ケトン類、エステル類及びアミド類の水素化還元を触媒し、アルコール類、アルデヒド類、ヘミアセタール類、ヘミアミナル類を高収率で製造することが可能である。また、アルコール類、ヘミアセタール類、ヘミアミナル類の酸化反応やアルコール類を炭素源とするアミン類のアルキル化反応を触媒することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は実施例8で得られた錯体 8^Y-1 の ^1H-NMR スペクトルである。

【図2】図2は実施例8で得られた錯体 8^Y-2 の ^1H-NMR スペクトルである。

【図3】図3は実施例9で得られた錯体 8^{AC-1} の ^1H-NMR スペクトルである。

【図4】図4は実施例8で得られた錯体 8^Y-1 のX線結晶構造解析のORTEP図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔本発明の化合物〕

本発明の一般式(1)で表される化合物(本明細書では「本発明の化合物」又は「本発明の化合物(1)」ともいう)について説明する。

本発明の化合物は、一般式(1)：

10

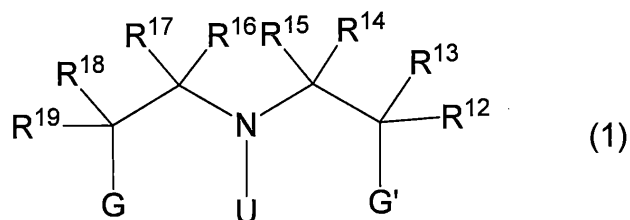
20

30

40

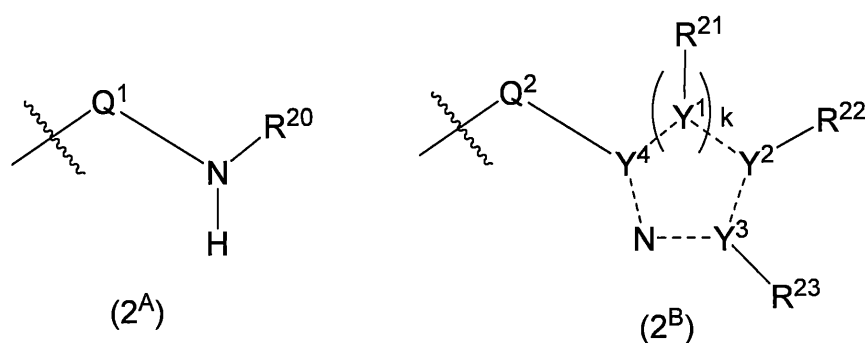
50

【化 1 1】



〔式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は各々独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表し、
Uは下記一般式(2^A)又は(2^B)：

【化 1 2】



〔式中、点線は各々独立して単結合又は二重結合を表し、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

Q^1 及び Q^2 は各々独立して置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、

R^{20} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表し、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は各々独立して、炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも二つは炭素原子であり、

R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアラルキルオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、又はハロゲン基を表し、 R^{21} と R^{22} 、又は R^{22} と R^{23} は互いに結合して、置換基を有してもよい芳香環又は置換基を有してもよい複素芳香環を形成してもよく、

kは1または2である。）

で表される基を表し、

G及びG'は各々独立して水素原子であるか、G及びG'の少なくとも一方は下記一般式(G^P)：

10

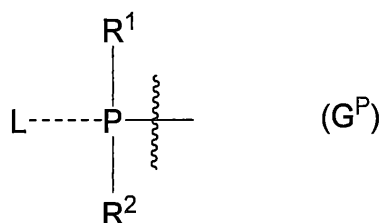
20

30

40

50

【化 1 3】



(式中、点線は配位結合、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

L は孤立電子対又は B H₃ を表し、

R¹ 及び R² は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、又は置換基を有していてもよいアミノ基を表し、R¹ 及び R² は互いに結合して、隣接するリン原子と共に置換基を有していてもよい環を形成してもよい。) で表される基、又は

下記一般式 (G^S) :

【化 1 4】



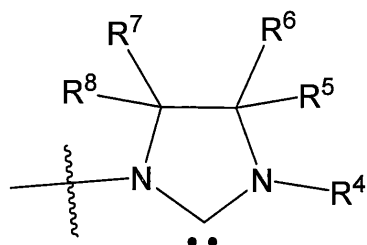
(式中、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

R³ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。)

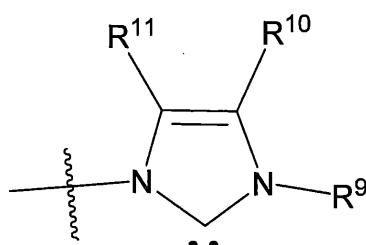
で表される基、又は

下記一般式 (G^{C-1}) 又は (G^{C-2}) :

【化 1 5】



(G^{C-1})



(G^{C-2})

(式中、二重線は二重結合を表し、波線が交差した実線は隣接する原子への結合手を表し、

R⁴ 及び R⁹ は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアラルキルオキシ基、又は置換基を有してもよいアミノ基を表す。)

で表される基を表す。]

で表されることを特徴とする。

【0014】

まず、一般式(1)における、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹に関して説明する。

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選ばれる。

また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、置換基を有していてもよい。

【0015】

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹におけるアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のいずれでも良く、例えば炭素数1～50、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-メチルブタン-2-イル基、2-メチルブタン-3-イル基、2、2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-2-イル基、2-メチルペンタン-3-イル基、2-メチルペンタン-4-イル基、3-メチルペンタン-2-イル基、3-メチルペンタン-3-イル基、2、2-ジメチルブチル基、3、3-ジメチルブチル基、2、2-ジメチルブタン-3-イル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基及びn-デシル基等が挙げられ、好ましい具体例としてはメチル基が挙げられる。

【0016】

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ビスシクロ[1.1.0]ブチル基、トリシクロ[2.2.1.0]ヘプチル基、ビスシクロ[3.2.1]オクチル基、ビスシクロ[2.2.2.]オクチル基、アダマンチル基(トリシクロ[3.3.1.1]デシル基)、ビスシクロ[4.3.2]ウンデシル基、トリシクロ[5.3.1.1]ドデシル基等が挙げられる。

【0017】

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹におけるアリール基としては、例えば炭素数6～36、好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～14の単環式、多環式又は縮合環式のアリール基が挙げられる。具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

【0018】

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹におけるアラルキル基としては、前記したアルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記したアリール基で置換された基が挙げられる。例えば炭素数7～37、好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～15のアラルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

【0019】

また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が有してい

10

20

30

40

50

てもよい置換基としては、前記したアルキル基、前記したアリール基、前記したアラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン基、シリル基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0020】

アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれでもよく、例えば炭素数2～20、好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～10のアルケニル基が挙げられる。その具体例としては、例えば、エテニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、又はシクロオクテニル基が挙げられる。

10

【0021】

アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれでもよく、例えば炭素数2～20、好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～10のアルキニル基が挙げられる。その具体例としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、1-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基等、シクロブチニル基、シクロペンチニル基、シクロヘキシニル基、シクロヘプチニル基、又はシクロオクチニル基が挙げられる。

【0022】

アルキルオキシ基、アリールオキシ基およびアラルキルオキシ基としては、それぞれ、前記アルキル基、アリール基およびアラルキル基に対応するアルキルオキシ基、アリールオキシ基およびアラルキルオキシ基が挙げられる。

20

【0023】

ヘテロアリール基としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1～4個有する5～6員環の芳香族複素環及び、該芳香族複素環が前記アリール基によって縮環されることで生じる多環芳香族複素環由来のヘテロアリール基が挙げられ、具体的には2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、3-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基及び3-ベンゾチエニル基等が挙げられ、好ましい具体例としては2-フリル基が挙げられる。

【0024】

アミノ基としては、置換基を有していてもよく、アミノ基が有していてもよい置換基としては、前記したアルキル基、前記したアリール基、前記したアラルキル基、前記したアルケニル基、前記したアルキニル基、前記したアルキルオキシ基、前記したアリールオキシ基、前記したアラルキルオキシ基、前記したヘテロアリール基が挙げられる。

30

【0025】

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

【0026】

置換基としてのシリル基としては、シリル基の水素原子の3個が前記したアルキル基、前記したアリール基、前記したアラルキル基等に置き換ったものが挙げられる。具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、テ-ブチルジメチルシリル基、テ-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

40

【0027】

置換基として保護されていてもよい水酸基としては、無保護の水酸基、又は文献(Protective Groups in Organic Synthesis Second Edition, JOHN WILEY & SONS, INC. 1991)に記載されている一般的な水酸基の保護基で保護されていてもよい水酸基などが挙げられ、保護基としてはトリメチルシリル基、ter-ブチルジメチルシリル基、ter-ブチルジフェニルシリル基などの三置換シリル基、ベンジル基及びメトキシメチル基などが挙げられる。

【0028】

50

次に、一般式(2^A)におけるQ¹に関して説明する。Q¹は二価基を表し、二価基としては置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基が挙げられる。

【0029】

Q¹におけるアルキレン基としては、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のアルキレン基からなる二価の基が挙げられる。具体的には例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、又はシクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0030】

Q¹におけるアラルキレン基としてはベンジル基、フェネチル基等などのアラルキル基のアリール基から水素を一個除いた炭素数7~11の二価の基を挙げることができ、具体的には例えば、ベンジレン基(−Ph−CH₂−)、2-フェニルエチレン基(−Ph−CH₂CH₂−)、1-ナフチルメチレン基(−Np−CH₂−)、及び2-ナフチルメチレン基(−Np−CH₂−)等(式中、−Ph−はフェニレン基を示し、−Np−はナフチレン基を示す。)が挙げられる。

【0031】

Q¹におけるアリーレン基としては、炭素数6~12の単環式又は縮合環式のアリール基からなる二価の基が挙げられる。例えば、フェニレン基、2,3-ナフタレンジイル基等が挙げられる。フェニレン基としては、o又はm-フェニレン基が挙げられる。

【0032】

これらのアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基が有していてもよい置換基としては、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹に関して前記したようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲン基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0033】

一般式(2^A)におけるR²⁰に関して説明する。R²⁰は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基から選ばれる。これらのアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基は、前記一般式(1)中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹に関して述べたようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基から選ばれる。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基が有する置換基としてはR¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹に関して前記したようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲン基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0034】

一般式(2^B)におけるQ²に関して説明する。Q²は二価基を表し、二価基としては置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアラルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基が挙げられる。

【0035】

Q²におけるアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基としては、Q¹に関して述べたようなアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基が挙げられる。

【0036】

これらのアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基が有していてもよい置換基とし

10

20

30

40

50

ては、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して前記したようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0037】

一般式(2^B)における Q^2 に結合した $(-(Y^1)_k(R^{21})Y^2(R^{22})Y^3(R^{23})NY^4-)$ 構造部位に関して説明する。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は各々独立して、炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 の少なくとも二つは炭素原子である。

$(-(Y^1)_k(R^{21})Y^2(R^{22})Y^3(R^{23})NY^4-)$ 構造部位としては、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数2～14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の例えば窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、3～8員、好ましくは4～6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、アゼチジル基、アゼチジノ基、ピロリジル基、ピロリジノ基、ピペリジニル基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、ピペラジノ基、モルホリニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフェニル基等が挙げられる。芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2～15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5又は6員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられる。その具体例としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、アクリジル基、アクリジニル基等が挙げられ、より好ましくは、5又は6員の単環式含窒素ヘテロアリール基が挙げられ、その具体例としては、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

【0038】

一般式(2^B)における R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} に関して説明する。 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、アミノ基、又はハロゲノ基から選ばれる。これらのアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、アミノ基、又はハロゲノ基は前記一般式(1)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、アミノ基、又はハロゲノ基から選ばれる。これらのアリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基が有する置換基としては R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して前記したようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0039】

一般式(G^P)における、 R^1 及び R^2 に関して説明する。 R^1 及び R^2 は各々独立して

、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基から選ばれる。これらの R^1 と R^2 は互いに結合し隣接する原子と共に置換基を有してもよい環を形成していてもよい。また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基は前記一般式(1)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して述べたようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基から選ばれる。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基が有する置換基としては R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して前記したようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0040】

一般式(G^S)における、 R^3 に関して説明する。 R^3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基から選ばれる。また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基は前記一般式(1)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して述べたようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基から選ばれる。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基が有する置換基としては R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して前記したようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0041】

一般式(G^{C-1})及び(G^{C-2})における R^4 及び R^9 に関して説明する。 R^4 及び R^9 は各々独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、又はヘテロアリール基から選ばれる。また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、又はヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、又はヘテロアリール基は前記一般式(1)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して述べたようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、又はヘテロアリール基から選ばれる。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、又はヘテロアリール基が有する置換基としては R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} に関して前記したようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

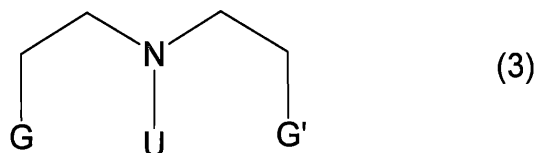
【0042】

一般式 (G^{C-1}) 及び (G^{C-2}) における R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰ 及び R¹¹ に関して説明する。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R¹⁰ 及び R¹¹ は各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基から選ばれる。また、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基は置換基を有していてもよい。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基はそれぞれ、前記一般式 (1) 中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ 及び R¹⁹ に関して述べたようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基から選ばれる。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、又はアミノ基が有する置換基としては R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ 及び R¹⁹ に関して前記したようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基、並びにハロゲノ基、シリル基、アミノ基、及び保護されていてもよい水酸基等が挙げられる。

【0043】

本発明の化合物の好ましい形態としては、具体的には前記一般式 (1) における R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ 及び R¹⁹ が水素原子である、下記一般式 (3) :

【化16】

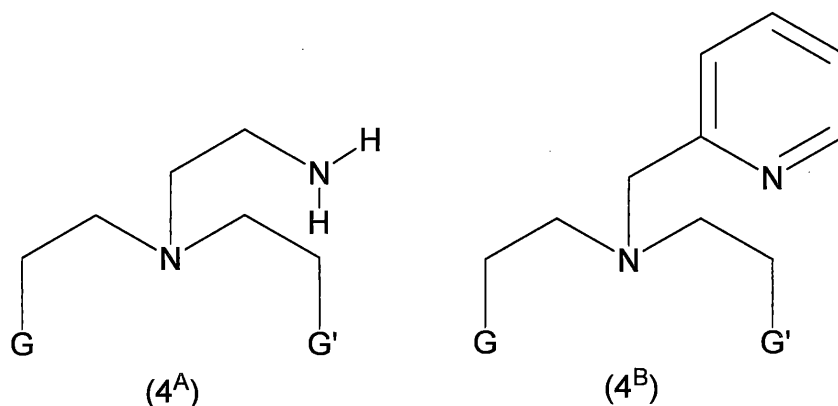


(式中、G、G' 及び U は前記一般式 (1) における定義と同様である。) で表される化合物が挙げられる。

【0044】

また、本発明の化合物のより好ましい形態としては、具体的には一般式 (4^A) 又は (4^B) :

【化17】



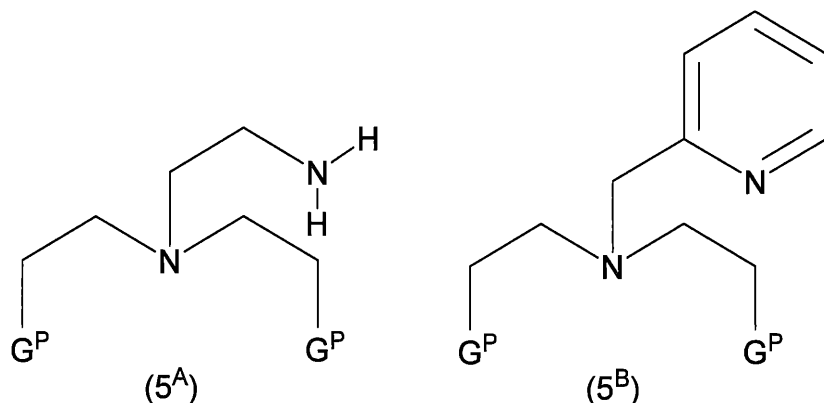
(式中、G 及び G' は前記一般式 (1) における定義と同様である。)

で表される化合物が挙げられる。

【0045】

また、本発明の化合物のさらに好ましい形態としては、具体的には一般式(5^A)または(5^B)：

【化18】

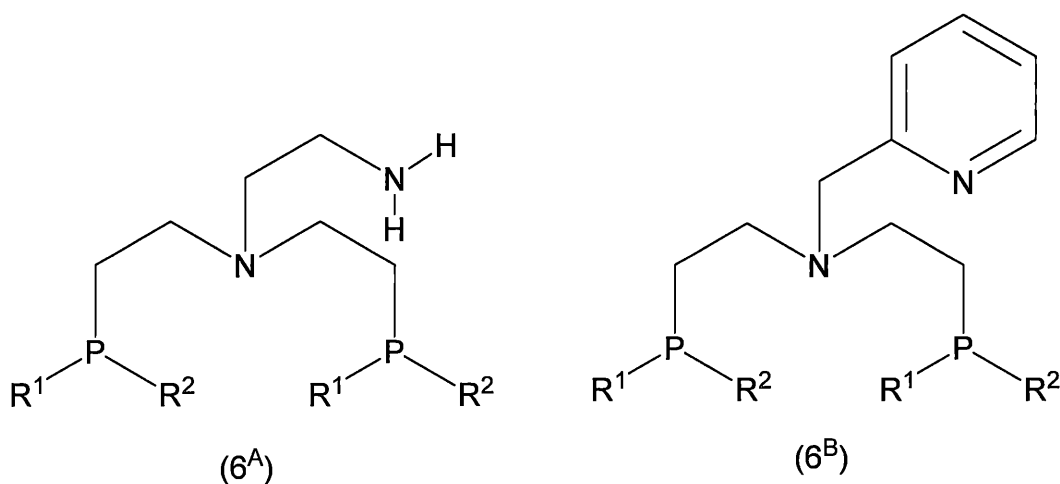


10

(式中、G^Pは各々独立して前記一般式(1)における定義と同様である。)

で表される化合物が挙げられ、その中でもより好ましくは、一般式(6^A)及び(6^B)：

【化19】



30

(式中、R¹及びR²は前記一般式(1)における定義と同様である。なお、複数あるR¹及びR²は同一であっても、異なってもよい。)

で表される化合物が挙げられる。

【0046】

本発明の一般式(1)、(3)、(4^A)、(4^B)、(5^A)、(5^B)、(6^A)又は(6^B)で表される化合物の中には、空気に対して不安定な化合物や、高粘度液状物質となるため精製や計量が困難な化合物もあることから、取り扱いを容易にするため、ブレンステッド酸、具体的にはハロゲン化水素酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、フェノール類、リン酸、ヘキサフルオロリン酸、ホウ酸及びテトラフルオロホウ酸等と反応させることで、対応するブレンステッド酸塩を形成させてもよい。

【0047】

ハロゲン化水素酸としては、具体的にはフッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸及びヨウ化水素酸等が挙げられる。スルホン酸としては、具体的にはメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及び10-カンファースルホン酸等が挙げら

50

れる。カルボン酸としては、具体的にはギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸、サリチル酸、シュウ酸及び酒石酸等が挙げられる。フェノール類としては、具体的にはフェノール、p-クレゾール、p-ニトロフェノール及びペンタフルオロフェノール等が挙げられる。

【0048】

本発明の化合物(1)のブレンステッド酸塩を、本発明の化合物(1)を配位子として有する遷移金属錯体(以下、本発明の遷移金属錯体と称す)の製造に用いる際には、ブレンステッド酸塩のまま反応に用いてもよく、反応系外で塩基と作用させて本発明の化合物(1)を遊離させた後に反応に用いてもよく、反応系内で塩基と作用させて本発明の化合物(1)を遊離させながら反応に用いてもよい。

10

【0049】

更に、本発明の化合物(1)におけるGおよびG'の少なくとも一方が一般式(G^P)で表され、なおかつ一般式(G^P)におけるLが三水素化ホウ素(BH_3)である場合、本発明の化合物(1)を本発明の遷移金属錯体の製造に用いる際には、そのまま反応に用いてもよく、反応系外で三水素化ホウ素を解離させた後に反応に用いてもよく、反応系内で三水素化ホウ素を解離させながら反応に用いてもよい。三水素化ホウ素の解離には解離剤を併用することが好ましく、三水素化ホウ素の解離剤としては、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等のアミン類が挙げられる。

【0050】

本発明の化合物の特に好ましい形態としては、具体的には以下に示す化合物等が挙げられる。

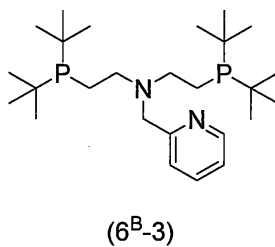
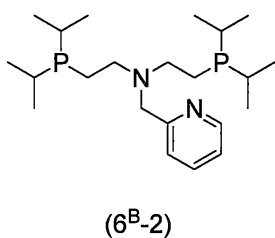
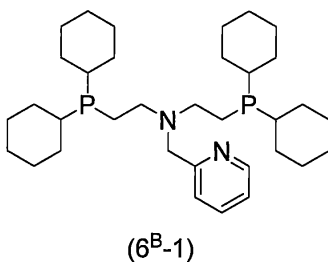
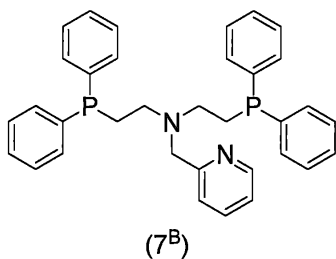
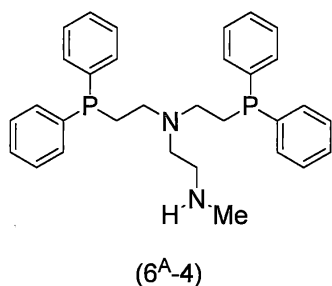
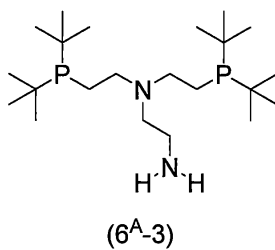
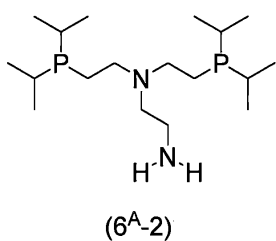
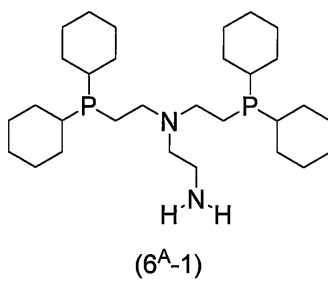
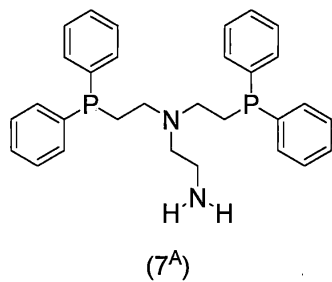
20

30

40

50

【化 2 0】



【0051】

本発明の好ましい態様によれば、本発明の化合物は、遷移金属錯体の配位子、特に四座配位子として機能することができ、種々の遷移金属化合物と反応させることで、種々の有機合成反応に優れた触媒活性を示す遷移金属錯体を得ることができる。

【0052】

〔本発明の遷移金属錯体〕

次に、本発明の遷移金属錯体について詳細に説明する。本発明の遷移金属錯体における金属種としては、本発明の化合物（1）が配位可能であれば特に制限は無いが、有機合成反応における触媒活性の観点からは、好ましくは第7族遷移金属であるマンガン及び第8

族～11族遷移金属から構成される群より選択される金属種が挙げられ、より好ましくはマンガン、第8族遷移金属、第9族遷移金属及び第10族遷移金属から構成される群より選択される金属種が挙げられ、さらに好ましくは第8族遷移金属から選択される金属種が挙げられ、特に好ましい金属種としては鉄及びルテニウム等が挙げられる。本発明の遷移金属錯体は、本発明の化合物(1)に対して、遷移金属源となる遷移金属化合物を反応させることによって得られる。このような遷移金属化合物もまた、本発明の化合物(1)が反応可能であれば特に制限は無いが、好ましくは第7族遷移金属であるマンガン化合物、並びに第8族～11族遷移金属化合物、即ち鉄化合物、ルテニウム化合物、オスミウム化合物、コバルト化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、白金化合物、銅化合物、銀化合物及び金化合物等が挙げられ、より好ましくは第7族遷移金属であるマンガン化合物、並びに第8族～10族遷移金属化合物、即ち鉄化合物、ルテニウム化合物、オスミウム化合物、コバルト化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物等が挙げられ、さらに好ましくは第8族遷移金属化合物、即ち鉄化合物、ルテニウム化合物及びオスミウム化合物等が挙げられ、特に好ましい遷移金属化合物としては鉄化合物及びルテニウム化合物等が挙げられる。以下、好ましい遷移金属化合物について更に具体的に説明する。

【0053】

マンガン化合物としては、例えば1価及び2価及び3価のマンガン化合物が挙げられ、具体的には、塩化マンガン(II)、塩化マンガン(II)四水和物、マンガン(II)シクロヘキサブチレート、ギ酸マンガン(II)、ギ酸マンガン(II)水和物、過塩素酸マンガン(II)水和物、フッ化マンガン(II)、フッ化マンガン(III)、ヨウ化マンガン(II)、硫酸マンガン(II)一水和物、炭酸マンガン(II)、炭酸マンガン(II)水和物、硝酸マンガン(II)水和物、臭化マンガン(II)、臭化マンガン(II)四水和物、マンガン(III)アセチルアセトナート、マンガン(II)アセチルアセトナート、マンガン(II)フタロシアニン、ビス(シクロペンタジエニル)マンガン(II)、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)マンガン(III)、しゅう酸マンガン(II)二水和物、2,4-ペンタンジオン酸マンガン(III)、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)マンガン(III)、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)マンガン(II)、安息香酸マンガン(II)四水和物、酢酸マンガン(II)、酢酸マンガン(III)二水和物、ビス(エチルシクロペンタジエニル)マンガン(II)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)マンガン(II)、リン酸マンガン(III)水和物、テトラフェニルポルフィン酢酸マンガン(III)、次亜リン酸マンガン(II)一水和物、テトラキス(4-安息香酸)ポルフィリンマンガン(III)、プロモペンタカルボニルマンガン(I)等が挙げられ、好ましい具体例としてはプロモペンタカルボニルマンガン(I)等が挙げられる。

【0054】

鉄化合物としては、例えば0価、2価及び3価の鉄化合物が挙げられ、具体的には、ペンタカルボニル鉄(0)、ノナカルボニル二鉄(0)、ドデカカルボニル三鉄(0)、フッ化鉄(II)、塩化鉄(II)、塩化鉄(II)四水和物、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)、硫酸鉄(II)一水和物、硫酸鉄(II)七水和物、過塩素酸鉄(II)六水和物、トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II)、テトラフルオロホウ酸鉄(II)六水和物、酢酸鉄(II)、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物、鉄(II)アセチルアセトナート、フッ化鉄(III)、フッ化鉄(III)三水和物、塩化鉄(III)、塩化鉄(III)六水和物、臭化鉄(III)、硫酸鉄(III)水和物、硝酸鉄(III)九水和物、過塩素酸鉄(III)水和物、トリフルオロメタンスルホン酸鉄(III)、リン酸鉄(III)水和物、鉄(III)アセチルアセトナート及び鉄(III)トリフルオロアセチルアセトナート等が挙げられ、好ましい具体例としては塩化鉄(II)等が挙げられる。

【0055】

ルテニウム化合物としては、例えば0価、2価及び3価のルテニウム化合物が挙げられ、具体的にはトリルテニウム(0)ドデカカルボニル、ジクロロ(ベンゼン)ルテニウム

10

20

30

40

50

(II) ダイマー、ジクロロ (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー、ジクロロ (メシレン) ルテニウム (II) ダイマー、ジクロロ (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム (II) ダイマー、ジヨード (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー、ジピバート (p-シメン) ルテニウム (II)、ビス (π-メタリル) (1, 5-シクロオクタジエン) ルテニウム (II)、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ルテニウム (II) ポリマー、ジクロロ (ノルボルナジエン) ルテニウム (II) ポリマー、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II)、クロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) トルエン付加体、ジヒドリドテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (I)、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II)、カルボニルジヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II)、ジクロロテトラキス (ジメチルスルホキシド) ルテニウム (II)、塩化ルテニウム (III)、塩化ルテニウム (III) 水和物、ヨウ化ルテニウム (III)、ヨウ化ルテニウム (III) 水和物、ヘキサアンミンルテニウム (III) トリクロリド及びルテニウム (III) アセチルアセトナート等が挙げられ、好ましい具体例としてはジクロロ (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) 及びジピバート (p-シメン) ルテニウム (II) 等が挙げられる。

【0056】

オスミウム化合物としては、例えば2価及び3価のオスミウム化合物が挙げられ、具体的にはジクロロ (p-シメン) オスミウム (II) ダイマー、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルアルシン) オスミウム (II)、塩化オスミウム (III) 及び塩化オスミウム (III) 三水和物等が挙げられる。

【0057】

コバルト化合物としては、例えば2価及び3価のコバルト化合物が挙げられ、具体的には、フッ化コバルト (II)、フッ化コバルト (II) 四水和物、塩化コバルト (II)、塩化コバルト (II) 二水和物、塩化コバルト (II) 六水和物、臭化コバルト (II)、臭化コバルト (II) 二水和物、ヨウ化コバルト (II)、硫酸コバルト (II) 一水和物、硫酸コバルト (II) 七水和物、硝酸コバルト (II) 六水和物、過塩素酸コバルト (II) 六水和物、テトラフルオロホウ酸コバルト (II) 六水和物、酢酸コバルト (II)、酢酸コバルト (II) 四水和物、シアン化コバルト (II) 二水和物、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (II) アセチルアセトナート水和物、コバルト (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート水和物、フッ化コバルト (III)、コバルト (III) アセチルアセトナート及びヘキサアンミンコバルト (III) トリクロリド等が挙げられる。

【0058】

ロジウム化合物としては、例えば1価、2価及び3価のロジウム化合物が挙げられ、具体的にはクロロ (1, 5-ヘキサジエン) ロジウム (I) ダイマー、クロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) ダイマー、クロロビス (シクロオクテン) ロジウム (I) ダイマー、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) トリフルオロメタンスルホナート、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) ヘキサフルオロアンチモナート、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) テトラフルオロボラート、ビス (ノルボルナジエン) ロジウム (I) トリフルオロメタンスルホナート、(アセチルアセトナート) ビス (エチレン) ロジウム (I)、(アセチルアセトナート) (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I)、(アセチルアセトナート) (ノルボルナジエン) ロジウム (I)、ビス (アセトニトリル) (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) テトラフルオロボラート、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ロジウム (I) テトラキス [ビス (3, 5-トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (I) ヒドリド、(アセチルアセトナート) ジカルボニルロジウム (I)、塩化ロジウム (I)、塩化ロジウム (III) 三水和物、硝酸ロジウム (III) 水和物、テトラキス (μ-トリフルオロアセタト) ジロジウム (II)、テトラキス (μ-アセタト) ジロジウム (II)、テトラキス (μ-アセタト) ジロジウム (II) 二水和物、テトラキス (μ-トリメチルアセタト) ジロジウム (II)、テトラキス (μ-オクタノアト) ジロジウム (II)、テトラ

キス（トリフェニルアセタト）ジロジウム（II）及びロジウム（III）アセチルアセトナート等が挙げられる。

【0059】

イリジウム化合物としては、例えば1価及び3価のイリジウム化合物が挙げられ、具体的にはクロロ（1、5-シクロオクタジエン）イリジウム（I）ダイマー、（1、5-シクロオクタジエン）（メトキシ）イリジウム（I）ダイマー、ビス（シクロオクタジエン）イリジウム（I）テトラキス〔3、5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、ビス（1、5-シクロオクタジエン）イリジウム（I）テトラフルオロボラート、（1、5-シクロオクタジエン）（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）イリジウム（I）、（アセチルアセトナート）（1、5-シクロオクタジエン）イリジウム（I）、（アセチルアセトナート）ジカルボニルイリジウム（I）、塩化イリジウム（III）、塩化イリジウム（III）水和物及びイリジウム（III）アセチルアセトナート等が挙げられる。

10

【0060】

ニッケル化合物としては、例えば0価及び2価のニッケル化合物が挙げられ、具体的にはビス（1、5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（0）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）、フッ化ニッケル（II）、塩化ニッケル（II）、塩化ニッケル（II）一水和物、塩化ニッケル（II）六水和物、臭化ニッケル（II）、臭化ニッケル（II）三水和物、ヨウ化ニッケル（II）、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル（II）、硫酸ニッケル（II）、硫酸ニッケル（II）六水和物、硫酸ニッケル（II）七水和物、硝酸ニッケル（II）六水和物、過塩素酸ニッケル（II）六水和物、シュウ酸ニッケル（II）二水和物、酢酸ニッケル（II）四水和物、ニッケル（II）アセチルアセトナート及びニッケル（II）ヘキサフルオロアセチルアセトナート水和物等が挙げられる。

20

【0061】

パラジウム化合物としては、例えば0価及び2価のパラジウム化合物が挙げられ、具体的にはビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム（II）、ビス（アセトニトリル）ジブromoパラジウム（II）、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム（II）、ビス（ベンゾニトリル）ジブromoパラジウム（II）、ジクロロ（1、5-シクロオクタジエン）パラジウム（II）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム（II）、（ π -アリル）パラジウム（II）クロリドダイマー、（ π -メタリル）パラジウム（II）クロリドダイマー、（ π -シンナミル）パラジウム（II）クロリドダイマー、塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、ヨウ化パラジウム（II）、硫酸パラジウム（II）、硝酸パラジウム（II）二水和物、トリフルオロ酢酸パラジウム（II）、酢酸パラジウム（II）、プロピオン酸パラジウム（II）、ピバリン酸パラジウム（II）、シアン化パラジウム（II）、パラジウム（II）アセチルアセトナート、パラジウム（II）ヘキサフルオロアセチルアセトナート、テトラキス（アセトニトリル）パラジウム（II）テトラフルオロボラート、テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム及びテトラクロロパラジウム（II）酸カリウム等が挙げられる。

30

40

【0062】

白金化合物としては、例えば2価及び4価の白金化合物が挙げられ、具体的には塩化白金（II）、臭化白金（II）、ヨウ化白金（II）、シアン化白金（II）、白金（II）アセチルアセトナート、テトラクロロ白金（II）酸カリウム、ジクロロ（1、5-シクロオクタジエン）白金（II）、cis-ビス（アセトニトリル）ジクロロ白金（II）、trans-ビス（アセトニトリル）ジクロロ白金（II）、cis-ビス（ベンゾニトリル）ジクロロ白金（II）、塩化白金（IV）及びヘキサクロロ白金（IV）酸カリウム等が挙げられる。

【0063】

銅化合物としては、例えば1価及び2価の銅化合物が挙げられ、具体的には酸化銅（I）、塩化銅（I）、臭化銅（I）、ヨウ化銅（I）、トリフルオロメタンスルホン酸銅（I）ベ

50

ンゼン錯体、酢酸銅 (I)、シアン化銅 (I)、テトラキスアセトニトリル銅 (I) テトラフルオロボラート、テトラキスアセトニトリル銅 (I) ヘキサフルオロホスファート、酸化銅 (II)、フッ化銅 (II)、フッ化銅 (II) 二水和物、塩化銅 (II)、塩化銅 (II) 二水和物、臭化銅 (II)、トリフルオロメタンスルホン酸銅 (II)、硫酸銅 (II)、硫酸銅 (II) 五水和物、硝酸銅 (II) 三水和物、過塩素酸銅 (II) 六水和物、テトラフルオロホウ酸銅 (II) 六水和物、トリフルオロ酢酸銅 (II)、酢酸銅 (II)、酢酸銅 (II) 一水和物、銅 (II) アセチルアセトナート及び銅 (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート水和物等が挙げられる。

【0064】

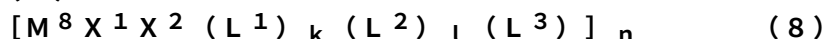
銀化合物としては、例えば 1 価及び 2 価の銀化合物が挙げられ、具体的には酸化銀 (I)、フッ化銀 (I)、塩化銀 (I)、臭化銀 (I)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (I)、メタンスルホン酸銀 (I)、p-トルエンスルホン酸銀 (I)、硫酸銀 (I)、硝酸銀 (I)、過塩素酸銀 (I)、過塩素酸銀 (I) 一水和物、テトラフルオロホウ酸銀 (I)、ヘキサフルオロリン酸銀 (I)、トリフルオロ酢酸銀 (I)、酢酸銀 (I)、安息香酸銀 (I)、炭酸銀 (I)、亜硝酸銀 (I)、シアン酸銀 (I)、銀 (I) アセチルアセトナート、フッ化銀 (II) 及びピコリン酸銀 (II) 等が挙げられる。

【0065】

金化合物としては、例えば 1 価及び 3 価の金化合物が挙げられ、具体的には塩化金 (I)、ヨウ化金 (I)、シアン化金 (I)、塩化金 (III)、塩化金 (III) 二水和物、臭化金 (III)、塩化金酸 (III) 四水和物及び塩化金 (III) 酸カリウム等が挙げられる。

【0066】

本発明の化合物を配位子として有する第 8 族遷移金属錯体としては、好ましくは一般式 (8) :



(式中、 M^8 は Fe、Ru 又は Os を表し、 X^1 及び X^2 は各々独立して 1 価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して 0 又は 1 を示し、 L^3 は、本発明の化合物 (1) 又はそのプレnstテッド酸塩を表し、 n は 1 又は 2 を表し、 k 及び l の総和が 1 ~ 2 の整数値である場合は 1 を、この総和が 0 である場合は 1 又は 2 を示す。)

で表される金属錯体が挙げられる。

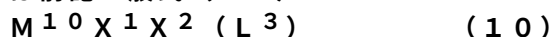
また、本発明の化合物を配位子として有する第 9 族遷移金属錯体としては、好ましくは前記一般式 (9) :



(式中、 M^9 は Co、Rh 又は Ir を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々独立して 1 価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して 0 又は 1 を示し、 L^3 は、本発明の化合物 (1) 又はそのプレnstテッド酸塩を表す。)

で表される金属錯体が挙げられる。

更に、本発明の化合物を配位子として有する第 10 族遷移金属錯体としては、好ましくは前記一般式 (10) :



(式中、 M^{10} は Ni、Pd 又は Pt を表し、 X^1 及び X^2 は各々独立して 1 価アニオン性単座配位子を表し、 L^3 は、本発明の化合物 (1) 又はそのプレnstテッド酸塩を表す。) で表される金属錯体が挙げられる。

更に、本発明の化合物を配位子として有するマンガン錯体としては、好ましくは前記一般式 (11) :



(式中、 X は 1 価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表し、 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して 0 又は 1 を示し、 L^3 は、本発明の化合物 (1) 又はそのプレnstテッド酸塩を表す。)

で表される金属錯体が挙げられる。

【0067】

ここで、 M^8 は2価鉄(Fe)イオン、2価ルテニウム(Ru)イオン又は2価オスミウム(Os)イオンから構成される群より選択される2価第8族遷移金属イオンを表し、好ましくは2価ルテニウムイオンを表す。 M^9 は3価コバルト(Co)イオン、3価ロジウム(Rh)イオン又は3価イリジウム(Ir)イオンから構成される群より選択される3価第9族遷移金属イオンを表し、 M^{10} は2価ニッケル(Ni)イオン、2価パラジウム(Pd)イオン又は2価白金(Pt)イオンから構成される群より選択される2価第10族遷移金属イオンを表す。 Mn は1価マンガン(Mn)イオンを表す。 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々独立して1価アニオン性単座配位子を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して中性単座配位子を表す。 k 及び l はそれぞれ L^1 及び L^2 の配位数を表し、各々独立して0又は1の整数値を示す。 L^3 は本発明の化合物である四座配位子を表す。前記一般式(8)における n は、前記一般式(8)における k 及び l の総和が1~2の整数値である場合は1を示し、この総和が0である場合は1又は2を示す。

10

【0068】

次に、前記一般式(8)、(9)、(10)及び(11)における X^1 、 X^2 及び X^3 、すなわち1価アニオン性単座配位子について詳細に説明する。1価アニオン性単座配位子とは、1価の負電荷を有し、金属錯体中の金属に対して単結合しうる官能基及び金属錯体に対する対イオンとして機能しうる陰イオン並びに双方の性質を同時に有する基を表し、具体的には(官能基としての名称/陰イオンとしての名称に続いて、括弧内にそれぞれの一般式を示す)、ヒドリド基/水素化物イオン($-H/H^-$)、水酸基/水酸化物イオン($-OH/HO^-$)、アルコキシ基/アルコキシドイオン($-OR/RO^-$)、アリールオキシ基/アリールオキシドイオン($-OAr/ArO^-$)、アシルオキシ基/カルボン酸イオン($-OC(=O)R/RCO_2^-$)、炭酸水素イオン(HCO_3^-)、メルカプト基/硫化水素イオン($-SH/HS^-$)、アルキルチオ基/アルキルチオラートイオン($-SR/RS^-$)、アリールチオ基/アリールチオラートイオン($-SAr/ArS^-$)、スルホニルオキシ基/スルホン酸イオン($-OSO_2R/RSO_3^-$)、チオシアン酸イオン($NC S^-$)、ハロゲノ基/ハロゲン化物イオン($-X/X^-$)、次亜塩素酸イオン(ClO^-)、亜塩素酸イオン(ClO_2^-)、塩素酸イオン(ClO_3^-)、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、テトラヒドロホウ酸イオン(BH_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、テトラアリールホウ酸イオン(BAr_4^-)、リン酸二水素イオン($H_2PO_4^-$)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン(SbF_6^-)、アジ基/アジ化物イオン($-N_3/N_3^-$)、シアノ基/シアン化物イオン($-CN/CN^-$)、ニトロ基/ニトリト基/亜硝酸イオン($-NO_2/-ONO/NO_2^-$)、硝酸イオン(NO_3^-)、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、テトラヒドロキソアルミン酸イオン($[Al(OH)_4]^-$)、テトラヒドロキソクロム酸イオン($[Cr(OH)_4]^-$)、ジシアノ銀酸イオン($[Ag(CN)_2]^-$)及び塩化金酸イオン($[AuCl_4]^-$)等が挙げられる。

20

30

【0069】

本発明の遷移金属錯体における触媒活性の観点から、好ましい1価アニオン性単座配位子としては、具体的にはヒドリド基/水素化物イオン、水酸基/水酸化物イオン、アルコキシ基/アルコキシドイオン、アリールオキシ基/アリールオキシドイオン、アシルオキシ基/カルボン酸イオン、スルホニルオキシ基/スルホン酸イオン、ハロゲノ基/ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラヒドロホウ酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラアリールホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン及びヘキサフルオロアンチモン酸イオン等が挙げられ、より好ましくはヒドリド基/水素化物イオン、ハロゲノ基/ハロゲン化物イオン及びテトラヒドロホウ酸イオン等が挙げられる。

40

【0070】

好ましい1価アニオン性単座配位子について更に詳細に説明する。アルコキシ基/アルコキシドイオンとしては、例えば炭素数1~10のアルコキシ基/アルコキシドイオン、

50

好ましくは炭素数 1～4 のアルコキシ基／アルコキシドイオンが挙げられ、具体的にはメトキシ基／メトキシドイオン、エトキシ基／エトキシドイオン、1-プロポキシ基／1-プロポキシドイオン、2-プロポキシ基／2-プロポキシドイオン、1-ブトキシ基／1-ブトキシドイオン、2-ブトキシ基／2-ブトキシドイオン及び *tert*-ブトキシ基／*tert*-ブトキシドイオン等が挙げられる。

【0071】

アリールオキシ基／アリールオキシドイオンとしては、例えば炭素数 6～14 のアリールオキシ基／アリールオキシドイオン、好ましくは炭素数 6～10 のアリールオキシ基／アリールオキシドイオンが挙げられ、具体的にはフェノキシ基／フェノキシドイオン、*p*-メチルフェノキシ基／*p*-メチルフェノキシドイオン、2、4、6-トリメチルフェノキシ基／2、4、6-トリメチルフェノキシドイオン、*p*-ニトロフェノキシ基／*p*-ニトロフェノキシドイオン、ペンタフルオロフェノキシ基／ペンタフルオロフェノキシドイオン、1-ナフチルオキシ基／1-ナフチルオキシドイオン及び 2-ナフチルオキシ基／2-ナフチルオキシドイオン等が挙げられる。

【0072】

アシルオキシ基／カルボン酸イオンとしては、例えば炭素数 1～18 のアシルオキシ基／カルボン酸イオン、好ましくは炭素数 1～6 のアシルオキシ基／カルボン酸イオンが挙げられ、具体的にはホルミルオキシ基／ギ酸イオン、アセトキシ基／酢酸イオン、トリフルオロアセトキシ基／トリフルオロ酢酸イオン、プロパノイルオキシ基／プロピオン酸イオン、アクリロイルオキシ基／アクリル酸イオン、ブタノイルオキシ基／酪酸イオン、ピバロイルオキシ基／ピバリン酸イオン、ペンタノイルオキシ基／吉草酸イオン、ヘキサノイルオキシ基／カプロン酸イオン、ベンゾイルオキシ基／安息香酸イオン及びペンタフルオロベンゾイルオキシ基／ペンタフルオロ安息香酸イオン等が挙げられる。

【0073】

スルホニルオキシ基／スルホン酸イオンとしては、例えば炭素数 1～18 のスルホニルオキシ基／スルホン酸イオン、好ましくは炭素数 1～10 のスルホニルオキシ基／スルホン酸イオンが挙げられ、具体的にはメタンスルホニルオキシ基／メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基／トリフルオロメタンスルホン酸イオン、*n*-ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基／*n*-ノナフルオロブタンスルホン酸イオン、*p*-ートルエンスルホニルオキシ基／*p*-ートルエンスルホン酸イオン及び 10-カンファースルホニルオキシ基／10-カンファースルホン酸イオン等が挙げられる。

【0074】

ハロゲノ基／ハロゲン化物イオンとしては、具体的にはフルオロ基／フッ化物イオン、クロロ基／塩化物イオン、ブロモ基／臭化物イオン及びヨード基／ヨウ化物イオンが挙げられ、好ましい具体例としてはクロロ基／塩化物イオンが挙げられる。

【0075】

テトラアリールハウ酸イオンとしては、具体的にはテトラフェニルハウ酸イオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ハウ酸イオン及びテトラキス〔3、5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ハウ酸イオン等が挙げられる。

【0076】

また、これらの 1 価アニオン性単座配位子は単体としては存在しないため、本発明の遷移金属錯体を製造する際には、対応する 1 価アニオン性単座配位子源、すなわち 1 価アニオン性単座配位子由来の共役酸又は 1 価アニオン性単座配位子由来の塩として用いることが好ましい。

【0077】

次に、前記一般式（8）、（9）、（10）及び（11）における L^1 及び L^2 、すなわち中性単座配位子について詳細に説明する。中性単座配位子とは、金属に配位しうる非イオン性の官能基を少なくとも 1 つ有する有機化合物を表し、具体的には（一般名称に続いて、括弧内に一般式を示す）、水（ H_2O ）、アルコール（ ROH ）、エーテル（ $OROR'$ ）、ケトン（ $RC(=O)R'$ ）、エステル（ $RC(=O)OR'$ ）、チオール（ RSH ）

10

20

30

40

50

)、スルフィド (RSR')、スルホキシド ($RS(=O)R'$)、アミン ($RR'R''N$)、アミド ($RR'NC(=O)R''$)、ニトリル (RCN)、イソニトリル (RNC)、ヘテロアレーン ($HetArH$)、2級ホスフィン ($RR'PH$)、2級ホスフィンオキシド ($RR'P(=O)H$)、3級ホスフィン ($RR'R''P$)、ホスファイト ($(RO)(R'O)(R''O)P$)、ホスホロアミダイト ($(RO)(R'O)PNR''R'''$)、シリレン ($RR'Si:$)、水素分子 (H_2)、窒素分子 (N_2)、一酸化炭素 (CO) 及び一酸化窒素 (NO) 等が挙げられる。

【0078】

有機合成反応における、本発明の遷移金属錯体の触媒活性の観点から、好ましい中性単座配位子としては、アルコール、エーテル、スルフィド、スルホキシド、アミン、アミド、ニトリル、イソニトリル、ヘテロアレーン、2級ホスフィン、2級ホスフィンオキシド、3級ホスフィン、ホスファイト、ホスホロアミダイト、3級アルシン、カルベン、水素分子及び一酸化炭素が挙げられ、より好ましくは3級ホスフィン、ホスファイト及び一酸化炭素等が挙げられる。

10

【0079】

好ましい中性単座配位子について更に詳細に説明する。アルコールとしては、具体的にはメタノール、エタノール、2-プロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等が挙げられる。

【0080】

エーテルとしては、具体的にはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサン等が挙げられる。

20

スルフィドとしては、具体的にはジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド及びテトラヒドロチオフェン等が挙げられる。

スルホキシドとしては、具体的にはジメチルスルホキシド及びテトラヒドロチオフェン-1-オキシド等が挙げられる。なお、これらのスルホキシドは、金属種に対して硫黄原子上の酸素原子又は硫黄原子のいずれで配位してもよい。

【0081】

アミンとしては、具体的にはアンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、アニリン、ベンジルアミン、 α -フェネチルアミン、 β -フェネチルアミン、ピペラジン、ピペリジン及びモルホリン等が挙げられる。

30

アミドとしては、具体的にはN、N-ジメチルホルムアミド及びN、N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

ニトリルとしては、具体的にはアセトニトリル及びベンゾニトリル等が挙げられる。

【0082】

イソニトリルとしては、具体的には(トリメチルシリル)メチルイソシアニド、イソプロピルイソシアニド、1-ブチルイソシアニド、tert-ブチルイソシアニド、1-ペンチルイソシアニド、2-ペンチルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、1,1,3,3-テトラメチルブチルイソシアニド、1-アダマンチルイソシアニド、2,6-ジメチルフェニルイソシアニド、4-メトキシフェニルイソシアニド、2-ナフチルイソシアニド、ベンジルイソシアニド及び α -メチルベンジルイソシアニド等が挙げられ、好ましい具体例としては4-メトキシフェニルイソシアニド等が挙げられる。

40

【0083】

ヘテロアレーンとしては、具体的にはフラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、チオフェン、チアナフテン、イソチアナフテン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、3H-ピロール、3H-インドール、2H-ピロール、1H-イソインドール、オキサゾール、オキサゾリン、ベンゾオキサゾール、イソオキサゾール、イソオキサゾリン、ベンゾイソオキサゾール、チアゾール、チアゾリン、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、イソチアゾリン、ベンゾイソチアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、ベンズイミダゾール、ピラゾール、2-ピラゾリン及びインダゾール等が挙げられる。

50

【0084】

2級ホスフィンとしては、具体的には、ジメチルホスフィン（11-1）、ジエチルホスフィン（11-2）、ジイソプロピルホスフィン（11-3）、ジ-tert-ブチルホスフィン（11-4）、ジシクロペンチルホスフィン（11-5）、ジシクロヘキシルホスフィン（11-6）、ジフェニルホスフィン（11-7）、ビス（2-メチルフェニル）ホスフィン（11-8）、ビス（4-メチルフェニル）ホスフィン（11-9）、ビス（3,5-ジメチルフェニル）ホスフィン（11-10）、ビス（2,4,6-トリメチルフェニル）ホスフィン（11-11）、ビス（2-メトキシフェニル）ホスフィン（11-12）、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィン（11-13）、ビス（4-トリフルオロメチルフェニル）ホスフィン（11-14）、ビス[3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル]ホスフィン（11-15）、ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル）ホスフィン（11-16）、tert-ブチルフェニルホスフィン（11-17）、ジ-1-アダマンチルホスフィン（11-18）、（11bS）-4,5-ジヒドロ-3H-ジナフト[2,1-c:1',2'-e]ホスフェピン（11-19）及びジ-2-フリルホスフィン（11-20）等が挙げられ、好ましい具体例としてはジフェニルホスフィン（11-7）が挙げられる。2級ホスフィン-3水素化ホウ素錯体の具体例としては、前記具体例として挙げた2級ホスフィンの3水素化ホウ素錯体が挙げられ、好ましい具体例としてはジシクロヘキシルホスフィン-3水素化ホウ素錯体（11-21）等が挙げられる。

【0085】

10

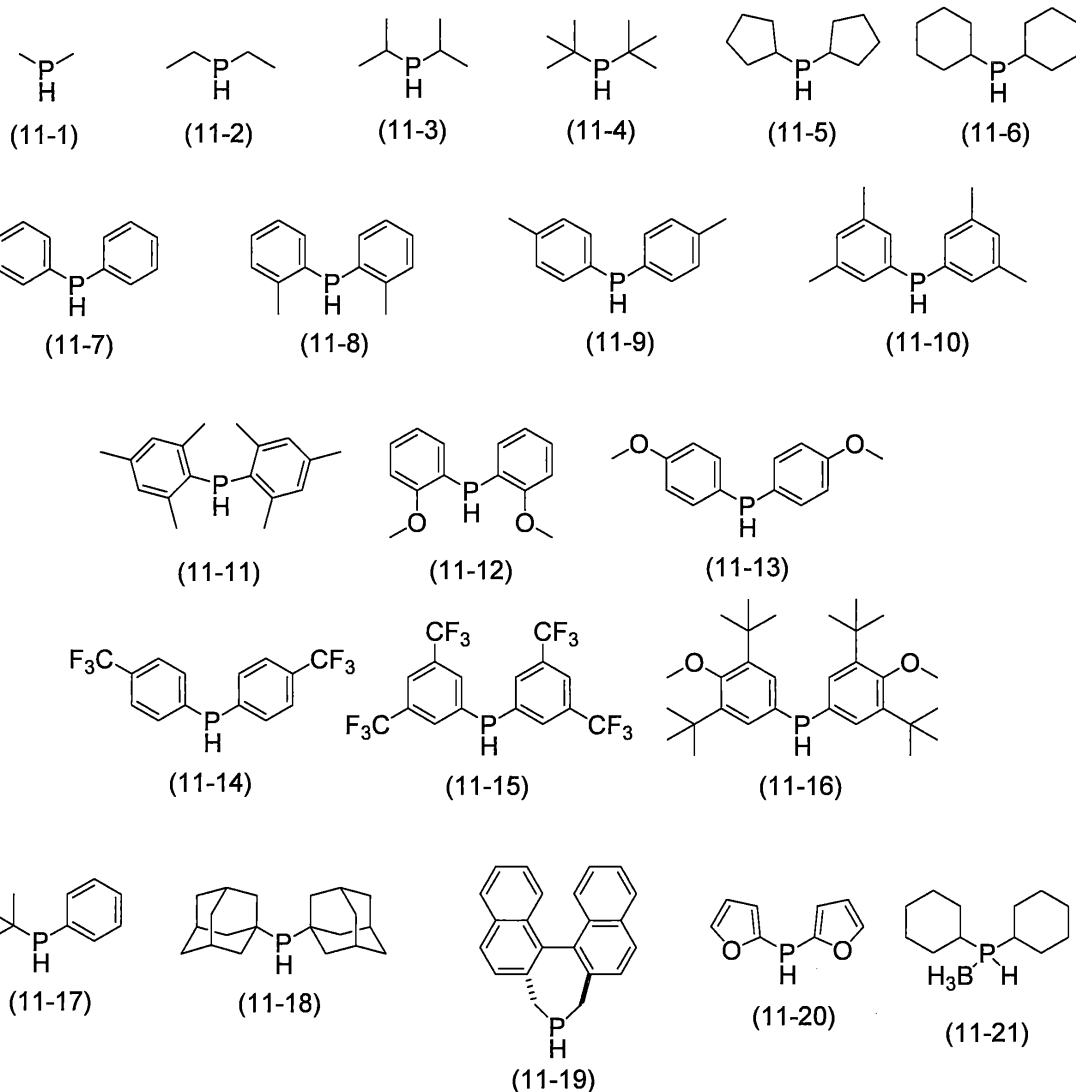
20

30

40

50

【化 2 1】



10

20

30

【0086】

2級ホスフィンオキシドとしては、具体的にはジメチルホスフィンオキシド、ジエチルホスフィンオキシド、ジイソプロピルホスフィンオキシド、ジ-*tert*-ブチルホスフィンオキシド、ジシクロペンチルホスフィンオキシド、ジシクロヘキシルホスフィンオキシド、ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィンオキシド、ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、*tert*-ブチルフェニルホスフィンオキシド、ジ-1-アダマンチルホスフィンオキシド、(11bS)-4,5-ジヒドロ-3H-ジナフト[2,1-c:1',2'-e]ホスフェピン-4-オキシド及びジ-2-フリルホスフィンオキシド等が挙げられる。なお、これらの2級ホスフィンオキシドは、金属種に対してリン原子上の酸素原子又はリン原子のいずれで配位してもよい。

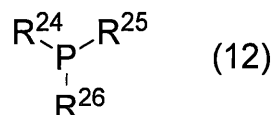
40

【0087】

3級ホスフィンとしては、下記一般式(12)：

50

【化 2 2】



(式中、Pはリン原子を表す。R²⁴、R²⁵及びR²⁶は各々独立して、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基又は置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表す。R²⁴、R²⁵及びR²⁶のいずれか2以上は互いに結合して、置換基を有してもよい環を形成してもよい。)

で表される化合物が挙げられる。

【0088】

前記一般式(12)中、Pはリン原子を表す。R²⁴、R²⁵及びR²⁶は各々独立して、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基又は置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表し、好ましくはアルキル基、置換基を有してもよいアリール基及び置換基を有してもよいヘテロアリール基から構成される群より選択される基を表す。

【0089】

アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でも又は環状でもよい、例えば炭素数1～30のアルキル基、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-メチルブタン-3-イル基、2、2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、2-メチルペンタン-4-イル基、3-メチルペンタン-2-イル基、3-メチルペンタン-3-イル基、2、2-ジメチルブチル基、3、3-ジメチルブチル基、2、2-ジメチルブタン-3-イル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、1-アダマンチル基及び2-アダマンチル基等が挙げられ、好ましい具体例としてはメチル基、エチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

【0090】

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でも又は環状でもよい、例えば炭素数2～20のアルケニル基、好ましくは炭素数2～14のアルケニル基、より好ましくは炭素数2～8のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、アリル基、1-シクロヘキセニル基、1-スチリル基及び2-スチリル基等が挙げられる。

【0091】

アリール基としては、例えば炭素数6～18のアリール基、好ましくは炭素数6～14のアリール基、より好ましくは炭素数6～10のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基等が挙げられ、好ましい具体例としてはフェニル基が挙げられる。

【0092】

ヘテロアリール基としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1～4個有する5～6員環の芳香族複素環及び、該芳香族複素環が前記アリール基によって縮環されることで生じる多環芳香族複素環由来のヘテロアリール基が挙げられ、具体的には2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-

ベンゾフリル基、3-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基及び3-ベンゾチエニル基等が挙げられ、好ましい具体例としては2-フリル基が挙げられる。

【0093】

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも一つの水素原子が前記アリール基によって置換されたアラルキル基及び、前記環状アルキル基が前記アリール基によって縮環されることで生じる多環アラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、1-インダニル基、2-インダニル基及び9-フルオレニル基等が挙げられる。R²⁴~R²⁶は互いに結合して、置換基を有してもよい環を形成してもよい。このような環の具体例としては、ホスホラン環、ホスホール環、ホスフィナン環及びホスフィニン環等が挙げられる。

10

【0094】

R²⁴、R²⁵及びR²⁶におけるアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基及びアラルキル基及び、R²⁴、R²⁵及びR²⁶が互いに結合して形成する環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、スルホ基及びハロゲノ基等が挙げられる。これらの置換基の内、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基及びアラルキル基は、R²⁴、R²⁵及びR²⁶の詳細な説明における基と同様である。

20

【0095】

ハロゲノアルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子によって置換された基が挙げられ、具体的にはトリフルオロメチル基及びn-ノナフルオロプロピル基等が挙げられ、好ましい具体例としてはトリフルオロメチル基が挙げられる。

【0096】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、2-プロポキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基及びtert-ブトキシ基等が挙げられ、好ましい具体例としてはメトキシ基が挙げられる。

30

【0097】

アルコキシカルボニル基としては、具体的にはメトキシカルボニル基等が挙げられる。アミノ基としては、具体的にはジメチルアミノ基及び4-モルホリニル基等が挙げられる。

【0098】

ハロゲノ基としては、具体的にはフルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基が挙げられ、好ましくはフルオロ基及びクロロ基が挙げられる。

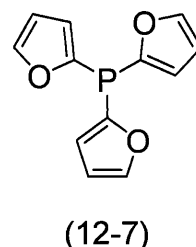
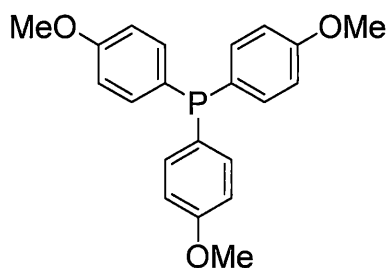
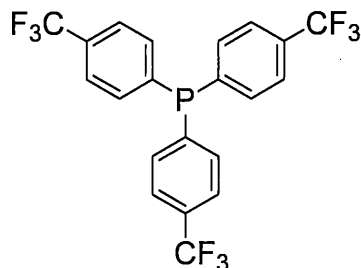
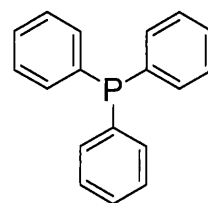
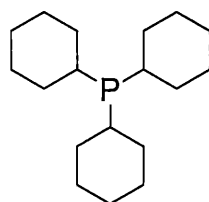
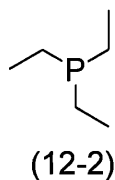
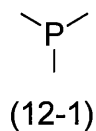
【0099】

一般式(12)で表される3級ホスフィンの好ましい具体例としては、トリメチルホスフィン(12-1)、トリエチルホスフィン(12-2)、トリシクロヘキシルホスフィン(12-3)、トリフェニルホスフィン(12-4)、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン(12-5)、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン(12-6)及びトリス(2-フリル)ホスフィン(12-7)等が挙げられる。

40

【0100】

【化 2 3】



【0101】

ホスファイトとしては、具体的には亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリス（2、2、2-トリフルオロエチル）、亜リン酸トリイソプロピル、亜リン酸トリフェニル及び4-エチル-2、6、7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ〔2、2、2〕オクタン等が挙げられ、好ましい具体例としては4-エチル-2、6、7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ〔2、2、2〕オクタン等が挙げられる。

【0102】

ホスホロアミダイトとしては、具体的にはジメチル-N、N-ジイソプロピルホスホロアミダイト、ジ-tert-ブチル-N、N-ジエチルホスホロアミダイト及びジベンジル-N、N-ジメチルホスホロアミダイト等が挙げられる。

【0103】

3級アルシンとしては、具体的にはトリフェニルアルシン等が挙げられる。

【0104】

カルベンとしては、カルベン炭素、すなわち6個の価電子を有する非イオン性の2価炭素原子を分子内に有する、直鎖状でも分岐状でも又は環状でもよい、一重項状態又は三重項状態の有機化合物が挙げられる。有機合成反応における、本発明の金属錯体の触媒活性の観点から、好ましいカルベンとしては一重項状態のカルベンが挙げられる。更に、該カルベンの化学的安定性の観点から、より好ましいカルベンとしては、一重項状態かつカルベン炭素が含窒素複素環式化合物に含まれる、いわゆるN-ヘテロ環状カルベンが挙げられる。

【0105】

N-ヘテロ環状カルベンとしては、具体的にはイミダゾール-2-イリデン、イミダゾール-4-イリデン、ジヒドロイミダゾール-2-イリデン、テトラヒドロピリミジン-2-イリデン、ヘキサヒドロ-1、3-ジアゼピン-2-イリデン、オキサゾール-2-イリデン、ジヒドロオキサゾール-2-イリデン、チアゾール-2-イリデン、ジヒドロチアゾール-2-イリデン、ピラゾールイリデン、トリアゾールイリデン及びピリドイリデン等が挙げられる。

【0106】

10

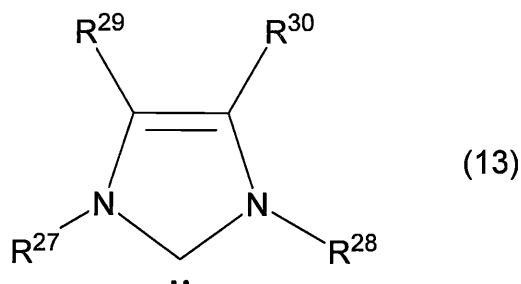
20

30

40

50

合成上の観点から好ましいN-ヘテロ環状カルベンとしては、下記一般式(13)：
【化24】

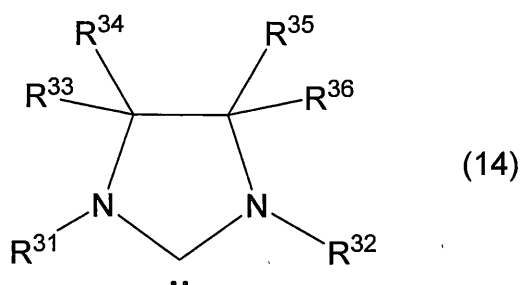


10

(式中、二点リーダは孤立電子対を表す。R²⁷及びR²⁸は各々独立して、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基及び置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表す。R²⁹及びR³⁰は各々独立して、水素原子及び、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基及び置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表す。R²⁷、R²⁸、R²⁹及びR³⁰のいずれか2以上は互いに結合して、置換基を有してもよい環を形成してもよい。)で表されるイミダゾール-2-イリデン及び、下記一般式(14)：

20

【化25】



30

(式中、二点リーダは孤立電子対を表す。R³¹及びR³²は各々独立して、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基及び置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表す。R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶は各々独立して、水素原子及び、アルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基及び置換基を有してもよいアラルキル基から構成される群より選択される基を表す。R³¹～R³⁶は互いに結合して、置換基を有してもよい環を形成してもよい。)で表されるジヒドロイミダゾール-2-イリデンが挙げられる。
【0107】

R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶におけるアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基は、前記一般式(12)におけるR²⁴、R²⁵及びR²⁶の詳細な説明における基と同様である。R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶におけるアルケニル基、アリール基及びアラルキル基、R²⁷、R²⁸、R²⁹及びR³⁰のいずれか2以上が互いに結合して形成する環及び、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵及びR³⁶のいずれか2以上が互いに結合して形成する環が有していてもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基及びハロゲノ基等が挙げられる。これらの置換基は、前記一般式(12)のR²⁴、R²⁵及びR²⁶におけるアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基及びアラルキル基並びに、R²⁴、R²⁵及びR²⁶のいずれか2以上が互いに結合

40

50

して形成する環が有してもよい置換基の詳細な説明における基と同様である。

【0108】

一般式(13)で表されるイミダゾール-2-イリデンの具体例としては、例えば1、3-ジメチル-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-1)、1-エチル-3-メチル-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-2)、1、3-ジイソプロピル-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-3)、1、3-ジ-tert-ブチル-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-4)、1、3-ジシクロヘキシル-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-5)、1、3-ビス(1-アダマンチル)-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-6)、1、3-ジメチル-2H-ベンズイミダゾール-2-イリデン(13-7)、1、3-ジ-tert-ブチル-2H-ベンズイミダゾール-2-イリデン(13-8)、1、3-ジシクロヘキシル-2H-ベンズイミダゾール-2-イリデン(13-9)、1、3-ビス(1-アダマンチル)-2H-ベンズイミダゾール-2-イリデン(13-10)、1-メチル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2H-ベンズイミダゾール-2-イリデン(13-11)、1、3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-12)、1、3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-13)、1、3-ビス[(1S)-2,2-ジメチル-1-(1-ナフチル)プロピル]-2H-イミダゾール-2-イリデン(13-14)、2-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-5-メチルイミダゾ[1,5-a]ピリジン-1(2H)-イリデン(13-15)、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-5-メチルイミダゾ[1,5-a]ピリジン-1(2H)-イリデン(13-16)及び2-ベンジルイミダゾ[1,5-a]キノリン-1(2H)-イリデン(13-17)等が挙げられる。

【0109】

10

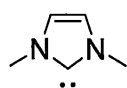
20

30

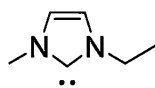
40

50

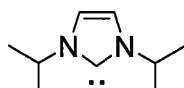
【化 2 6】



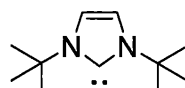
(13-1)



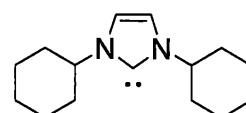
(13-2)



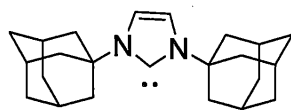
(13-3)



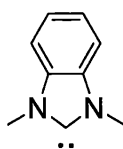
(13-4)



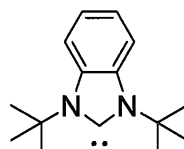
(13-5)



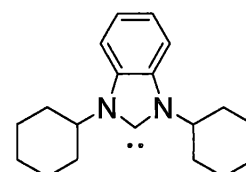
(13-6)



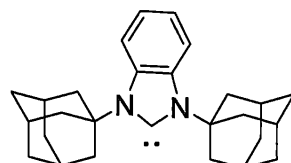
(13-7)



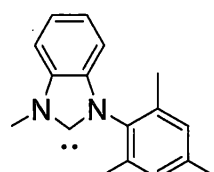
(13-8)



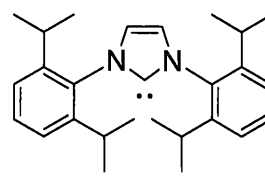
(13-9)



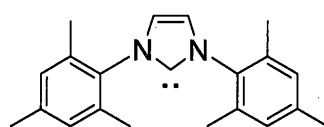
(13-10)



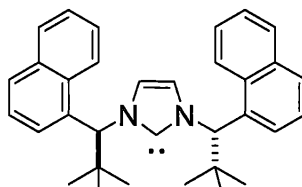
(13-11)



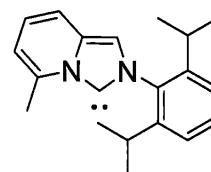
(13-12)



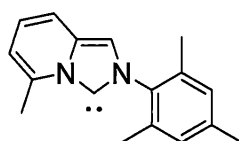
(13-13)



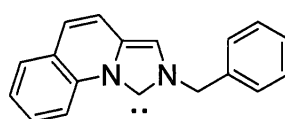
(13-14)



(13-15)



(13-16)



(13-17)

【0110】

一般式(14)で表されるジヒドロイミダゾール-2-イリデンの具体例としては、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジンイリデン(14-1)、1、3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジンイリデン(14-2)、1、3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-イミダゾリジンイリデン(14-3)、1-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジンイリデン(14-4)、1-(1-アダマンチル)-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジンイリデン(14-5)、1、3-ビス(2,7-ジイソプロピルナフタレン-1-イル)-2-イミダゾリジンイリデン(14-6)、1、3-ビス[(1S)-2,2-ジメチル-1-(1-ナフチル)プロピル]-2-イミダゾリジンイリデン(14-7)及び1、3-ビス[(1S)-2,2-ジメチル-1-(2-トリル)プロピル]-2-イミダゾリジンイリデン(14-8)等が挙げられる。

【0111】

10

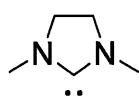
20

30

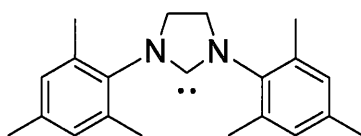
40

50

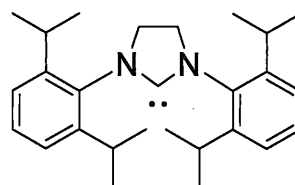
【化 2 7】



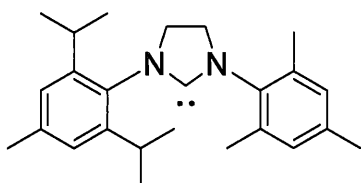
(14-1)



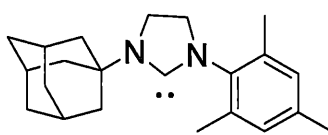
(14-2)



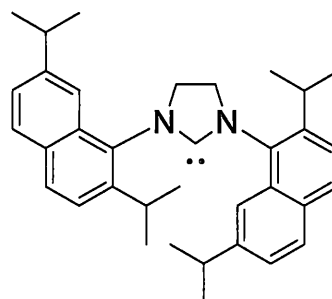
(14-3)



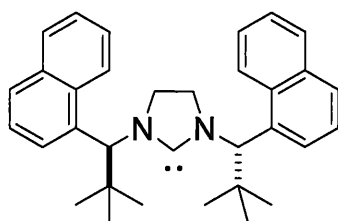
(14-4)



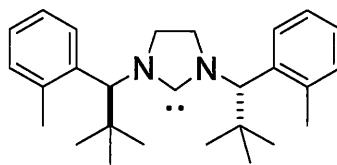
(14-5)



(14-6)



(14-7)



(14-8)

【0112】

前記N-ヘテロ環状カルペンの中には空気に不安定な化合物もあることから、取り扱いを容易にするため、ブレンステッド酸、具体的には例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸及びテトラフルオロホウ酸等と反応させることで対応するブレンステッド酸塩としてもよい。これらのブレンステッド酸塩を本発明の遷移金属錯体の製造に用いる際には、ブレンステッド酸塩のまま反応に用いてもよく、反応系外で塩基を作用させてN-ヘテロ環状カルペンを遊離させた後に用いてもよく、反応系内で塩基を作用させてN-ヘテロ環状カルペンを遊離させながら用いてもよい。

【0113】

次に、前記一般式(8)で表される金属錯体における、k、l及びnが示す数値と金属錯体の構造との相関について、下記構造組成式(構造組成式とは、複数の配位子を有する金属錯体に特有の配位異性を考慮しない構造式と定義する)(8^A)、(8^B)、(8^C)、(8^D)、(8^E)、(8^F)、(8^G)、(8^H)によって詳細に説明する。なお、下記構造組成式(8^A)～(8^H)中、GおよびG'は前記一般式(1)における定義と同様であり、M⁸、X¹、X²、L¹及びL²は前記一般式(8)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。

【0114】

10

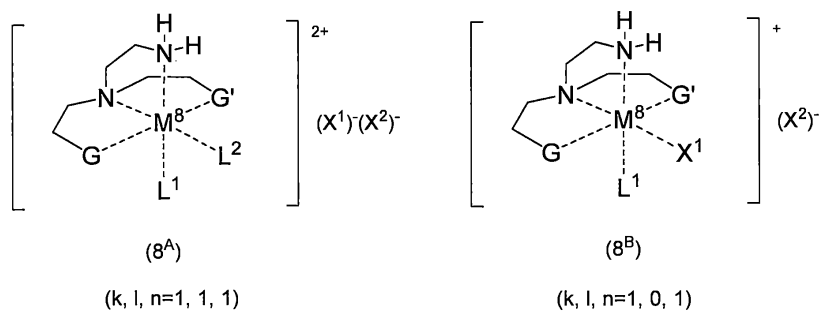
20

30

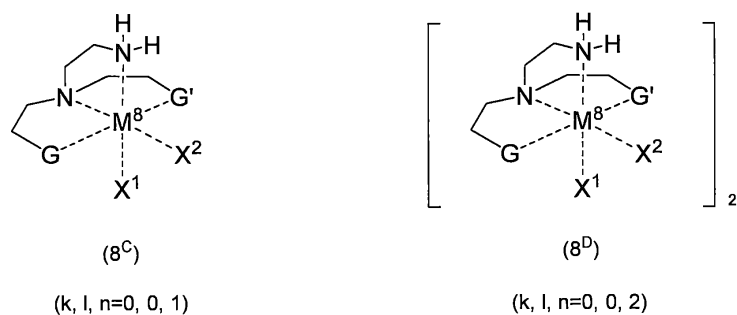
40

50

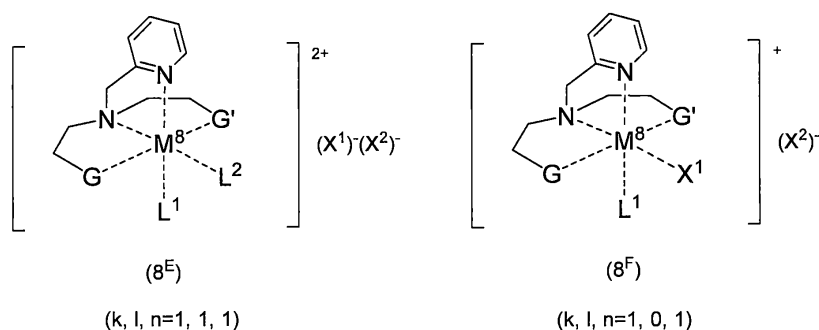
【化 2 8】



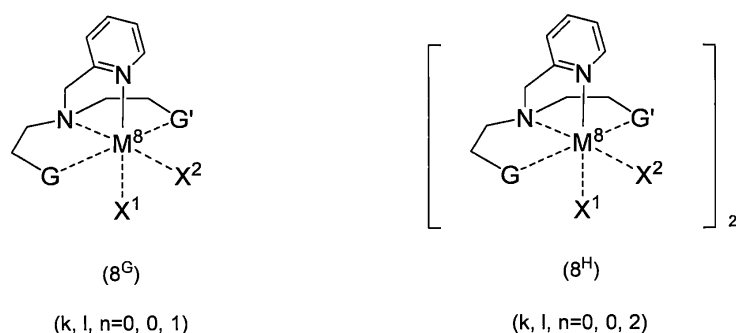
10



20



30



40

【0115】

式中、 k 、 l 及び n が示す数値の組み合わせについて、 $(k, l, n) = ((k \text{の数値}), (l \text{の数値}), (n \text{の数値}))$ という形式で記載する。前記構造組成式(8^A)～(8^H)からわかるように、 $(k, l, n) = (1, 1, 1)$ の場合、前記一般式(8)はジカチオン性錯体を表し、 $(k, l, n) = (1, 0, 1)$ の場合はカチオン性錯体を表し、 $(k, l, n) = (0, 0, 1)$ の場合、前記一般式(8)は中性錯体を表す。更に、 $(k, l, n) = (0, 0, 2)$ の場合は中性二核錯体を表す。

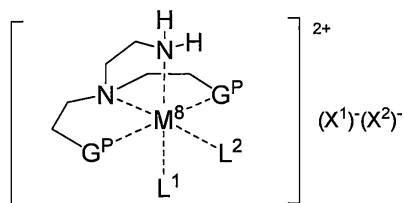
【0116】

前記組成式(8)で表される金属錯体の好ましい形態としては、前記構造組成式(8^A

50

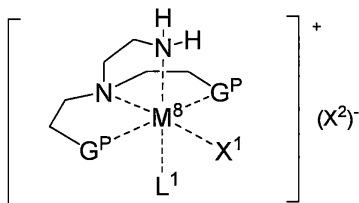
) ~ (8^H) において G 及び G' が G^P である、下記構造組成式 (8^I)、(8^J)、(8^K)、(8^L)、(8^M)、(8^N)、(8^O)、(8^P) :

【化 29】



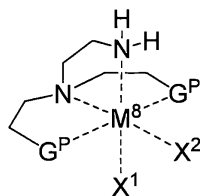
(8^I)

(k, l, n=1, 1, 1)



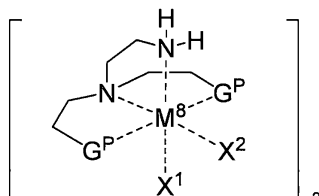
(8^J)

(k, l, n=1, 0, 1)



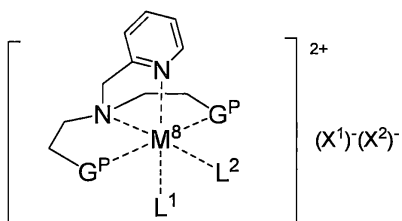
(8^K)

(k, l, n=0, 0, 1)



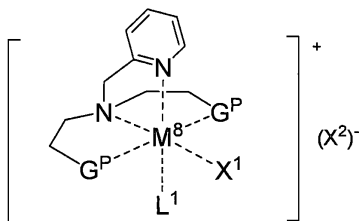
(8^L)

(k, l, n=0, 0, 2)



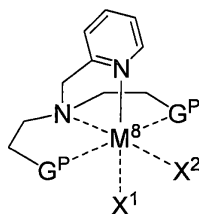
(8^M)

(k, l, n=1, 1, 1)



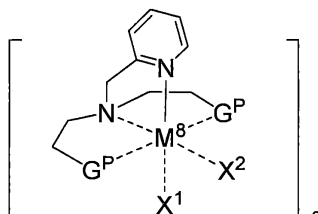
(8^N)

(k, l, n=1, 0, 1)



(8^O)

(k, l, n=0, 0, 1)



(8^P)

(k, l, n=0, 0, 2)

(式中、G^P、M⁸、X¹、X²、L¹及びL²は前記一般式(8)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式の中に複数あるG^Pは同一であっても、異なってもよい。)

で表される金属錯体が挙げられる。

【0117】

前記一般式(8)で表される金属錯体のより好ましい形態としては、下記構造組成式(8^Q)、(8^R)、(8^S)、(8^T)、(8^U)、(8^V)、(8^W)、(8^X) :

10

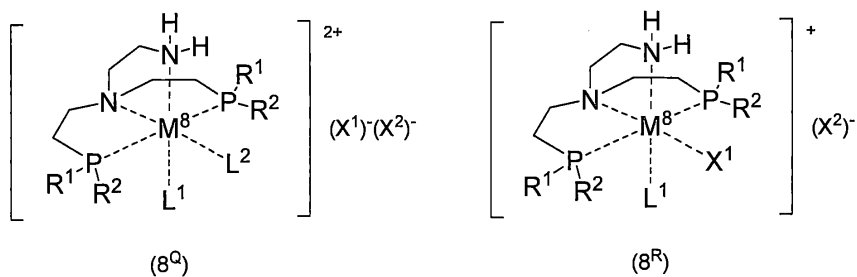
20

30

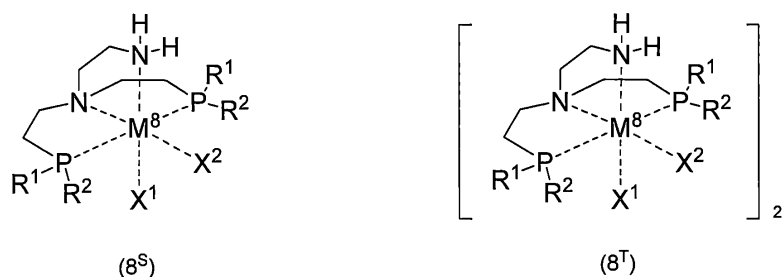
40

50

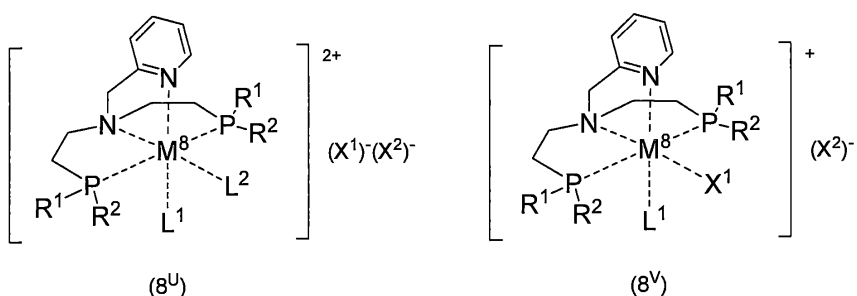
【化 3 0】



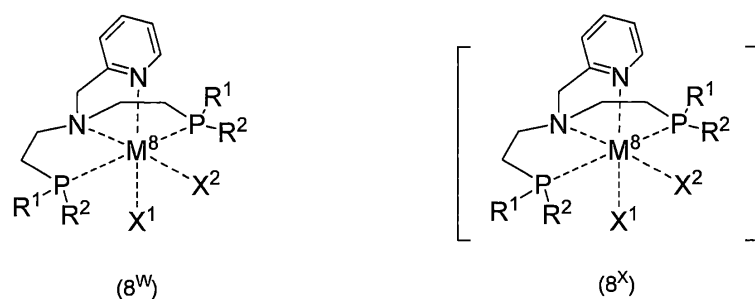
10



20



30



40

(式中、 M^8 、 X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 R^1 、 R^2 は前記一般式(8^P)及び(8)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式中に複数ある R^1 及び R^2 は同一であっても、異なってもよい。)

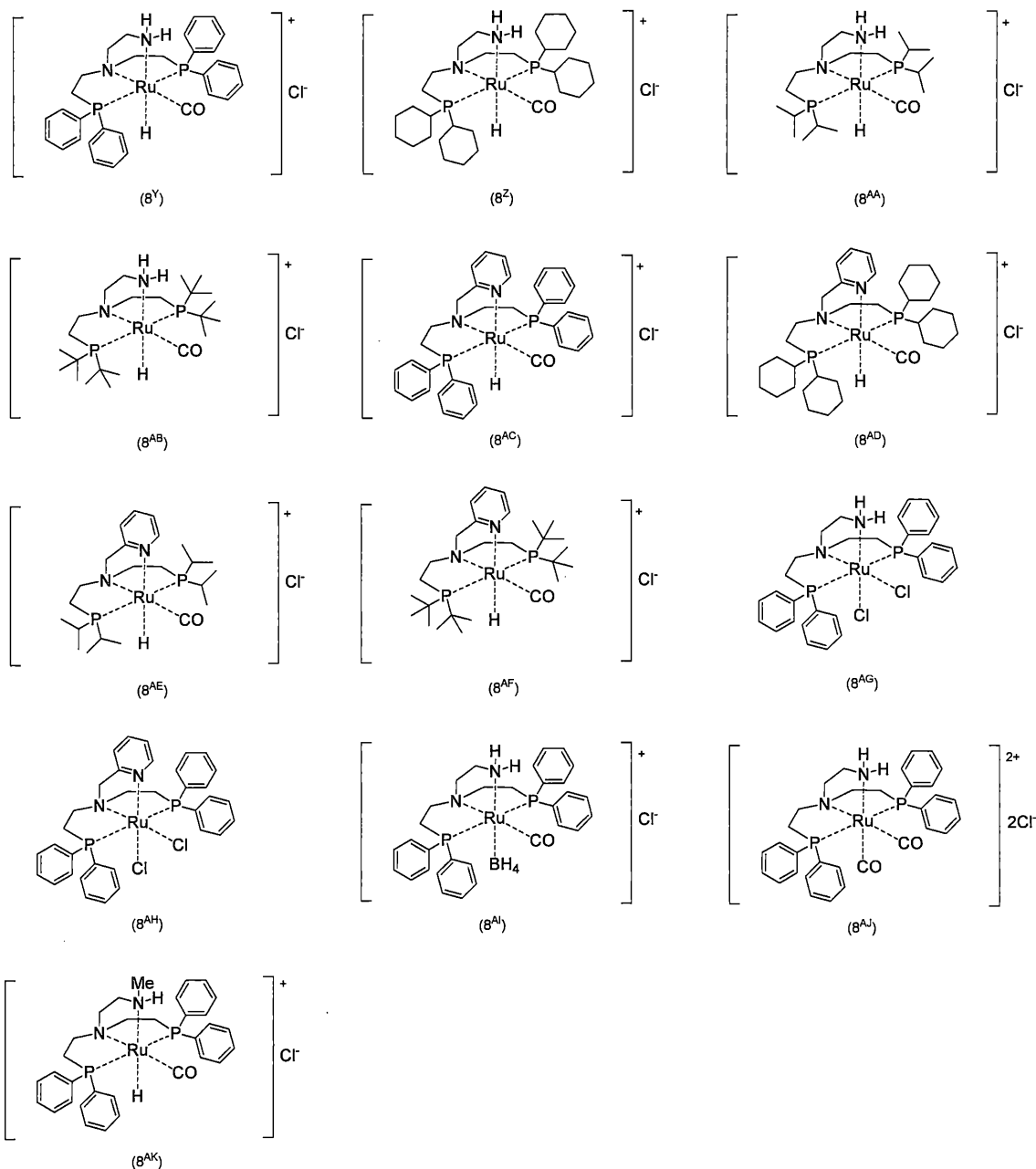
で表される金属錯体が挙げられる。

【0118】

前記一般式(8)で表される金属錯体の特に好ましい形態としては、下記構造組成式(8^Y)、(8^Z)、(8^{AA})、(8^{AB})、(8^{AC})、(8^{AD})、(8^{AE})、(8^{AF})、(8^{AG})、(8^{AH})、(8^{AI})、(8^{AJ})、(8^{AK})が挙げられる。

50

【化 3 1】



10

20

30

【0 1 1 9】

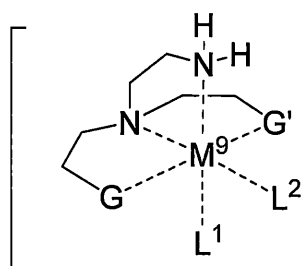
次に、前記一般式 (9) で表される金属錯体における、k 及び l の数値と金属錯体の構造との相関について、下記構造組成式 (9^A)、(9^B)、(9^C)、(9^D)、(9^E) 及び (9^F) によって説明する。なお、下記構造組成式 (9^A) ~ (9^F) 中、G 及び G' は前記一般式 (1) における定義と同様であり、M⁹、X¹、X²、X³、L¹ 及び L² は前記組成式 (9) における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。

40

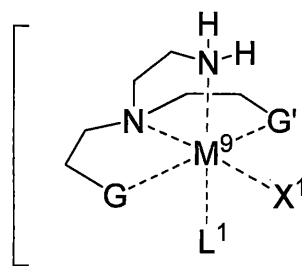
【0 1 2 0】

50

【化 3 2】

(9^A)

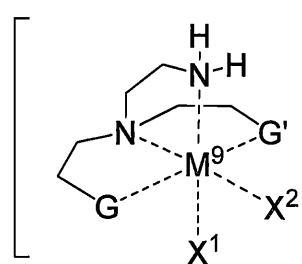
(k, l=1, 1)

 $(X^1)^-(X^2)^-(X^3)^-$ (9^B)

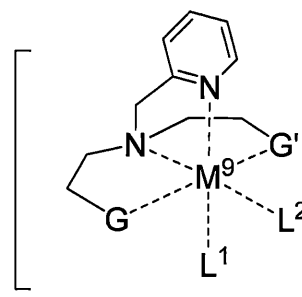
(k, l=1, 0)

 $(X^2)^-(X^3)^-$

10

(9^C)

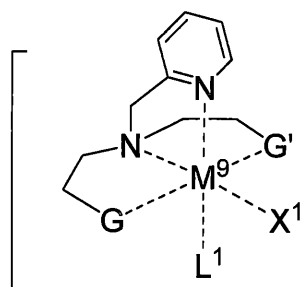
(k, l=0, 0)

 $(X^3)^-$ (9^D)

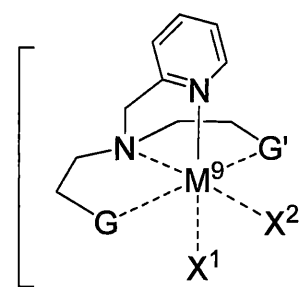
(k, l=1, 1)

 $(X^1)^-(X^2)^-(X^3)^-$

20

(9^E)

(k, l=1, 0)

 $(X^2)^-(X^3)^-$ (9^F)

(k, l=0, 0)

 $(X^3)^-$

30

【0 1 2 1】

式中、k 及び l が示す数値の組み合わせについて、(k, l) = ((kの数値)、(lの数値)) という形式で記載する。前記構造組成式 (9^A) ~ (9^F) からわかるように、(k, l) = (1, 1) の場合、前記一般式 (9) はトリカチオン性錯体を表し、(k, l) = (1, 1) の場合はジカチオン性錯体を表す。また、(k, l) = (0, 0) の場合、前記一般式 (9) はカチオン性錯体を表す。

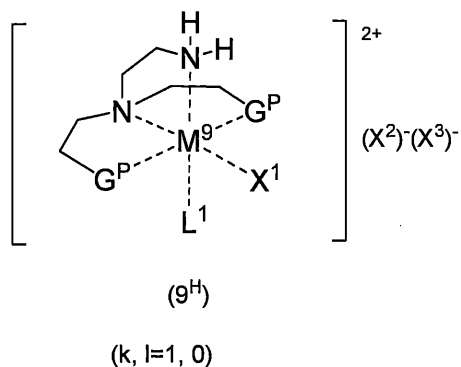
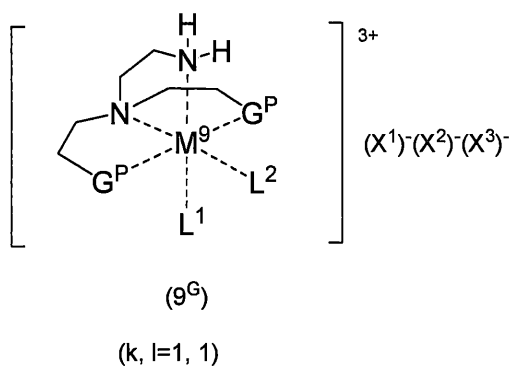
【0 1 2 2】

前記一般式 (9) で表される金属錯体の好ましい形態としては、前記構造組成式 (9^A) ~ (9^F) において G 及び G' が $\mathcal{G}$ である、下記構造組成式 (9^G)、(9^H)、(9^I)、(9^J)、(9^K)、(9^L) :

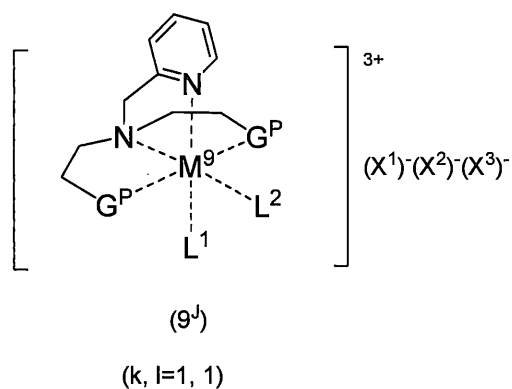
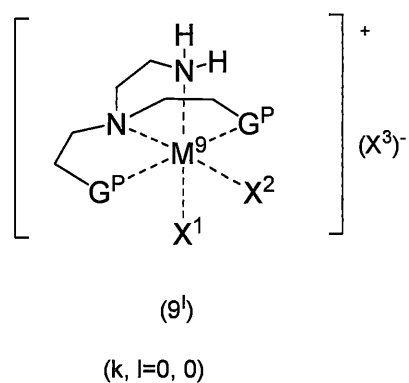
40

50

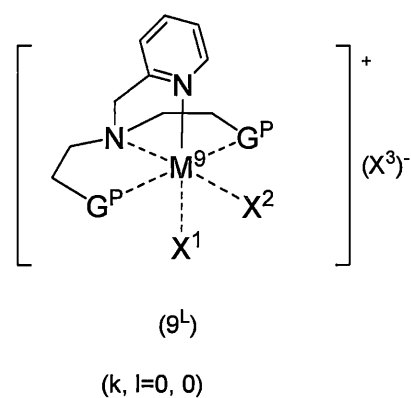
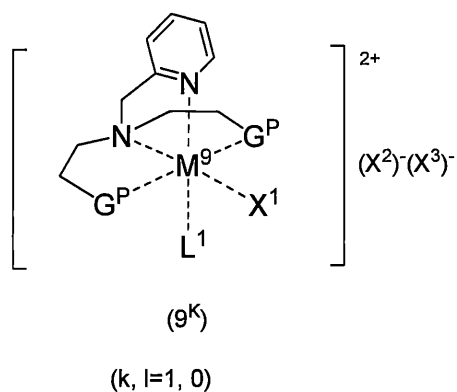
【化 3 3】



10



20



30

(式中、G^P、M⁹、X¹、X²、L¹及びL²は前記一般式(9)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式の中に複数あるG^Pは同一であっても、異なってもよい。)

で表される金属錯体が挙げられる。

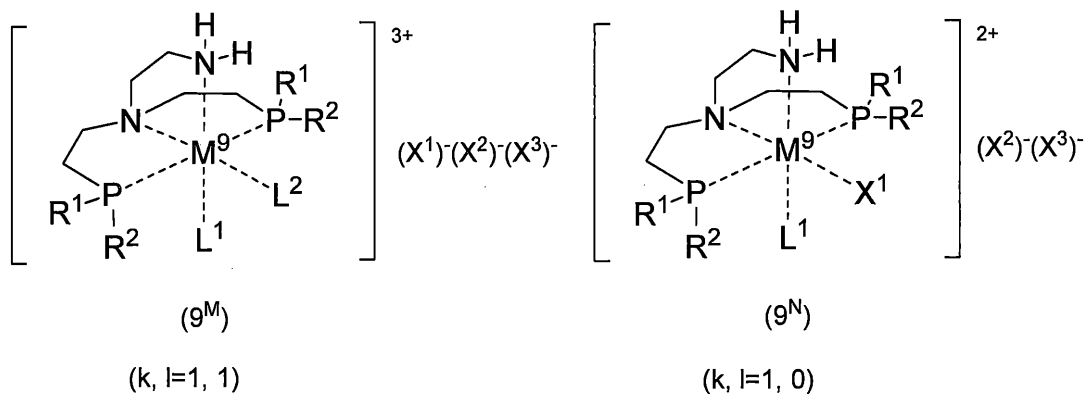
40

【0 1 2 3】

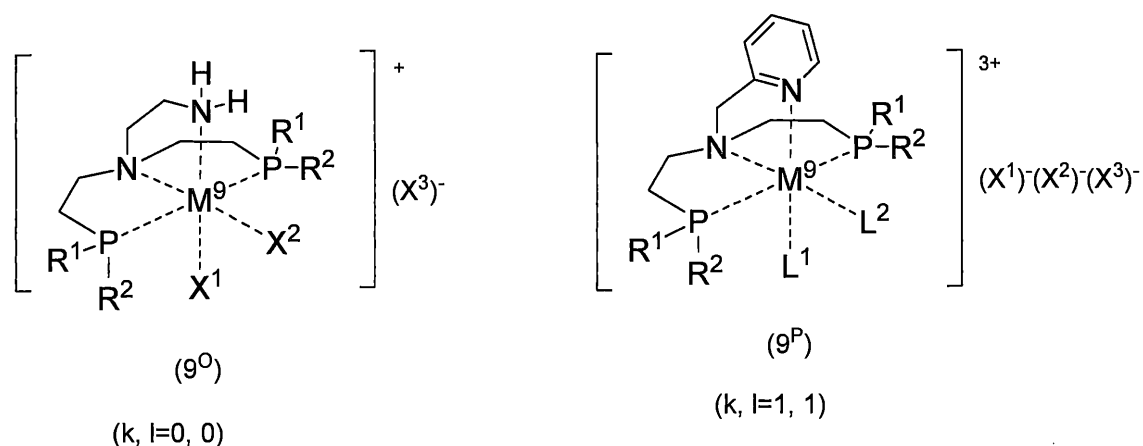
前記一般式(9)で表される金属錯体のより好ましい形態としては、下記構造組成式(9^M)、(9^N)、(9^O)、(9^P)、(9^Q)、(9^R):

50

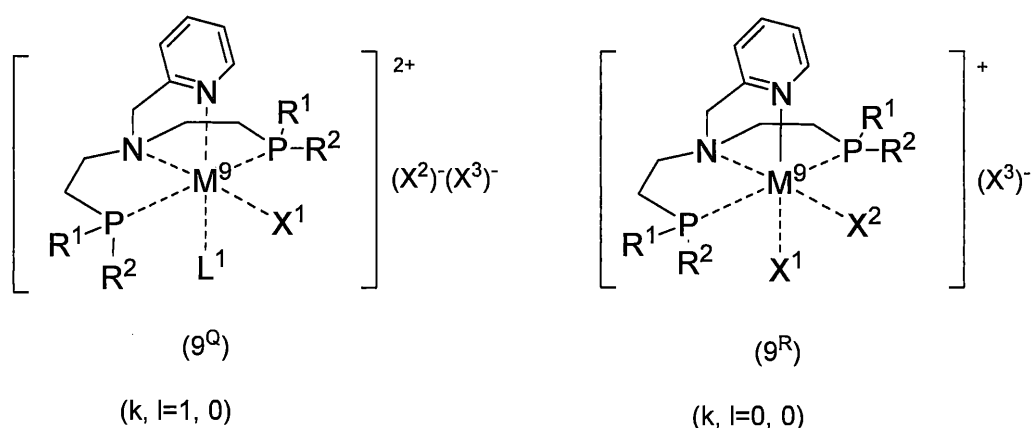
【化 3 4】



10



20



30

(式中、 M^9 、 X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 R^1 、 R^2 は前記一般式(9^P)及び(9)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式中に複数ある R^1 及び R^2 は同一であっても、異なってもよい。)で表される金属錯体が挙げられる。

40

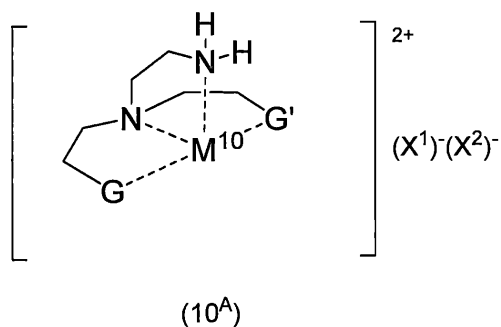
【0124】

更に、前記一般式(10)で表される金属錯体における構造について、下記構造組成式(10^A)によって説明する。なお、下記構造組成式(10^A)中、G及びG'は前記一般式(1)における定義と同様であり、 M^{10} 、 X^1 及び X^2 は前記組成式(10)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。

【0125】

50

【化 3 5】



10

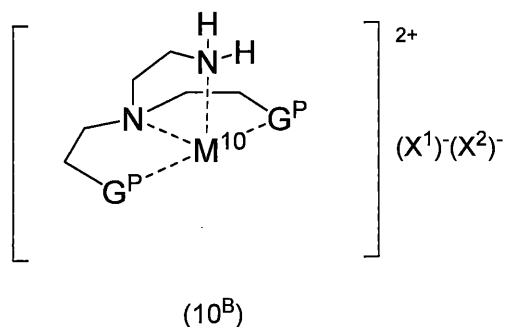
【0 1 2 6】

前記構造組成式 (10^A) からわかるように、前記一般式 (10) はジカチオン性錯体を表す。

【0 1 2 7】

前記一般式 (10) で表される金属錯体の好ましい形態としては、前記構造組成式 (10^A) において G 及び G' が G^P である、下記構造組成式 (10^B) :

【化 3 6】



20

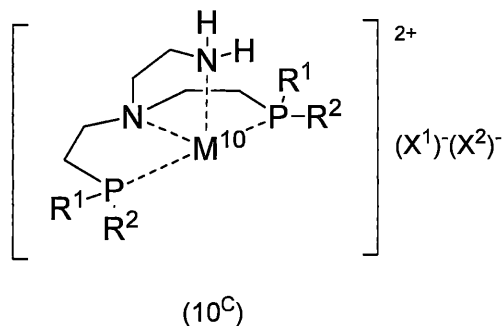
(式中、 G^P 、 M^{10} 、 X^1 及び X^2 は前記一般式 (10) における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式の中に複数ある G^P は同一であっても、異なってもよい。) で表される金属錯体が挙げられる。

30

【0 1 2 8】

前記一般式 (8) で表される金属錯体のより好ましい形態としては、下記構造組成式 (10^C) :

【化 3 7】



40

(式中、 M^{10} 、 X^1 、 X^2 、 R^1 及び R^2 は前記一般式 (G^P) 及び (10) における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式の中に複数ある R^1 及び R^2 は同一であっても、異なってもよい。) で表される金属錯体が挙げられる。

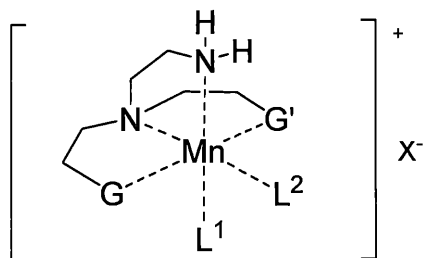
50

【0129】

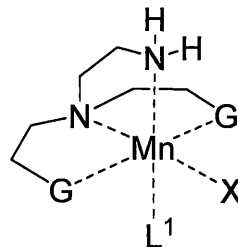
更に、前記一般式(11)で表される金属錯体における、 k 及び l の数値と金属錯体の構造との相関について、下記構造組成式(11^A)、(11^B)、(11^C)及び(11^D)によって説明する。なお、下記構造組成式(11^A)～(11^D)中、 G 及び G' は前記一般式(1)における定義と同様であり、 X 、 L^1 及び L^2 は前記組成式(11)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。

【0130】

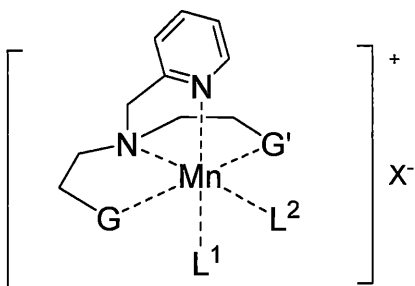
【化38】

(11^A)

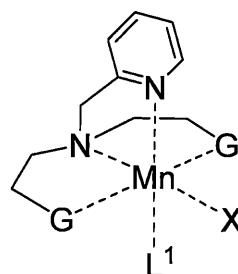
(k, l=1, 1)

(11^B)

(k, l=1, 0)

(11^C)

(k, l=1, 1)

(11^D)

(k, l=1, 0)

【0131】

k 及び l が示す数値の組み合わせについて、 $(k, l) = ((k \text{の数値}), (l \text{の数値}))$ という形式で記載する。前記構造組成式(11^A)～(11^D)からわかるように、 $(k, l) = (1, 1)$ の場合、前記一般式(11)はカチオン性錯体を表し、 $(k, l) = (1, 0)$ の場合は中性錯体を表す。

【0132】

前記一般式(11)で表される遷移金属錯体の好ましい形態としては、前記構造組成式(11^A)～(11^D)において G 及び G' が $\mathcal{G}$ である、下記構造組成式(11^E)、(11^F)、(11^G)、(11^H)：

10

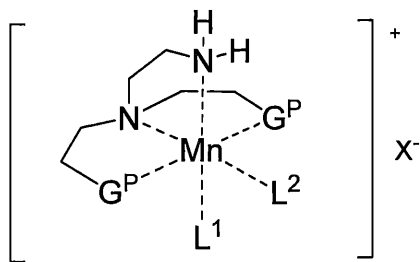
20

30

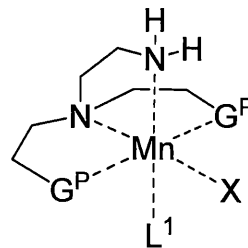
40

50

【化 3 9】

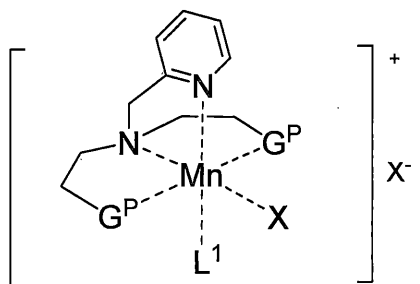
(11^E)

(k, l=1, 1)

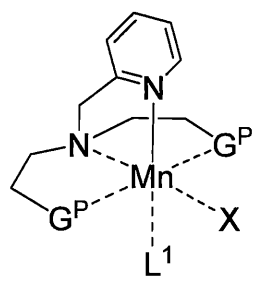
(11^F)

(k, l=1, 0)

10

(11^G)

(k, l=1, 1)

(11^H)

(k, l=1, 0)

20

(式中、 G^P 、 X 、 L^1 及び L^2 は前記一般式(11)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式中に複数ある G^P は同一であっても、異なってもよい。)

で表される遷移金属錯体が挙げられる。

【0133】

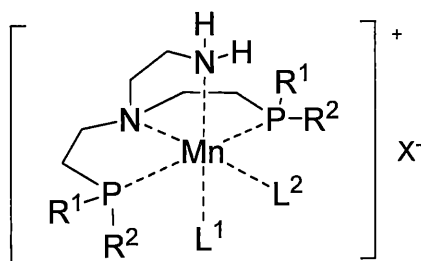
前記一般式(11)で表される遷移金属錯体のより好ましい形態としては、下記構造組成式(11^I)、(11^J)、(11^K)、(11^L)：

30

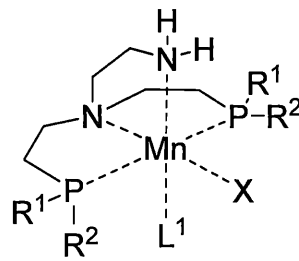
40

50

【化 4 0】

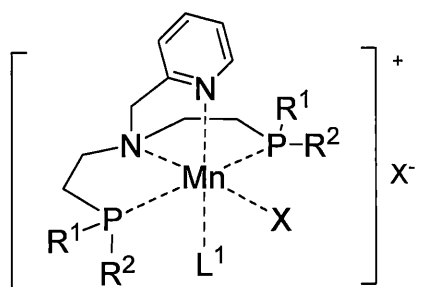
(11^I)

(k, l=1, 1)

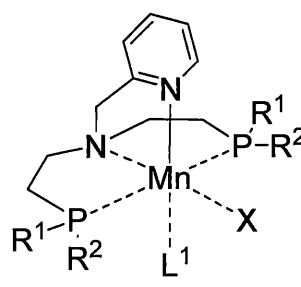
(11^J)

(k, l=1, 0)

10

(11^K)

(k, l=1, 1)

(11^L)

(k, l=1, 0)

20

(式中、X、L¹、L²、R¹、R²は前記一般式(G^P)及び(11)における定義と同様であり、各記号間の破線は配位結合を表す。なお、同一の式中に複数あるR¹及びR²は同一であっても、異なってもよい。)

で表される金属錯体が挙げられる。

30

【0134】

なお、金属種の配位効果により本発明の遷移金属錯体を塩基にて処理することで脱プロトン化され、金属原子-窒素原子間の配位結合が共有結合となる場合がある。具体的に、本発明の遷移金属錯体(8^B)の脱プロトン化による下記構造組成式(8^B) (式中、各記号間の破線、G、M⁸、X¹及びL¹は前記構造組成式(8^B)における定義と同様である。)で表される遷移金属錯体の形成を例にとって説明する(下記スキーム(Eq. 1))。このような脱プロトン化された本発明の遷移金属錯体は、触媒的有機合成反応における活性中間体としても重要である。

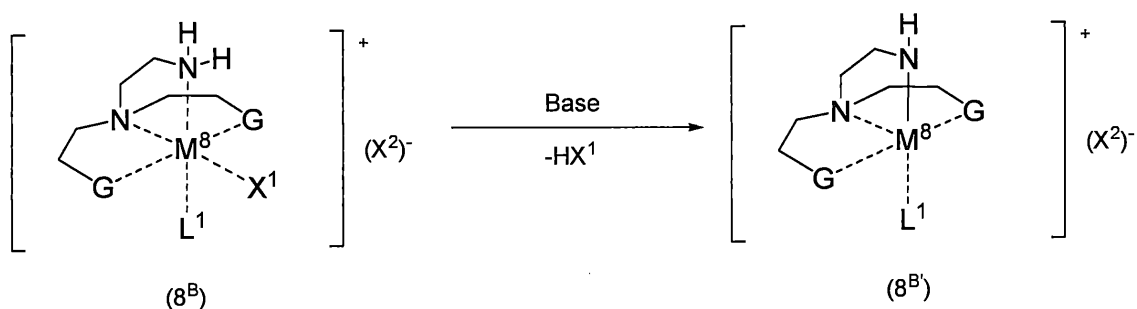
【0135】

40

50

【化 4 1】

Eq. 1



10

【0136】

本発明の遷移金属錯体の製造においては溶媒を共存させることが望ましい。溶媒は、本発明の化合物（1）の配位作用を阻害しない限り特に限定されるものではないが、好ましい具体例としてはトルエン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの溶媒は、各々単独で用いても2種以上適宜組み合わせて用いてもよい。本発明の化合物（1）と遷移金属化合物との反応においては、必要に応じて酸及び塩基を共存させてもよく、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で製造を行ってもよい。

【0137】

このようにして得られた本発明の遷移金属錯体は、必要に応じて後処理、単離及び精製を行うことができる。後処理の方法としては例えば、濃縮、溶媒置換、洗浄、抽出及び濾過等が挙げられ、これらの後処理を単独で或いは併用して行ってもよい。精製及び単離の方法としては例えば、吸着剤による脱色、カラムクロマトグラフィー、晶析及び昇華等が挙げられ、これらを単独で或いは併用して行ってもよい。

20

【0138】

なお、本発明の遷移金属錯体を有機合成反応における触媒として用いる際は、本発明の化合物（1）と遷移金属化合物との反応液から、本発明の遷移金属錯体を単離せずに用いてもよく、必要に応じて上記の後処理、単離及び精製を行った後に用いてもよく、各々単独で用いても二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。更に、有機合成反応の系内に、本発明の化合物（1）と遷移金属化合物を直接添加することで、本発明の遷移金属錯体を調製しながら、該錯体を触媒とする有機合成反応を行ってもよい。また、本発明の遷移金属錯体は、アニオン交換反応をはじめとした種々の化学変換を行った後に、有機合成反応における触媒として用いてもよい。

30

【0139】

なお、本発明の化合物は、種々の触媒的有機合成反応における四座配位子として有用であり、また本発明の遷移金属錯体は、種々の有機合成反応における触媒として有用である。これらの有機合成反応は特に限定されるものではないが、具体的には酸化反応、還元反応、水素添加反応、脱水素反応、水素移動反応、付加反応、共役付加反応、環化反応、官能基変換反応、異性化反応、転位反応、重合反応、結合形成反応及び結合切断反応等が挙げられ、好ましくは水素添加反応、より好ましくはエステル類の水素添加反応等が挙げられる。

40

【0140】

触媒的有機合成反応における配位子として本発明の化合物を用いる場合、該反応系への本発明の化合物の添加方法は特に限定されるものではないが、本発明の化合物と金属化合物を反応系内に各々単独に添加してもよく、本発明の化合物と金属化合物（及び溶媒）の混合物として反応系内に添加してもよく、本発明の化合物及び金属化合物（並びに、必要に応じて前記1価アニオン性単座配位子源、前記中性単座配位子、及びN-ヘテロ環状カルベンのプレnstetted酸塩等の中性単座配位子等価体）を溶媒中で反応させることにより得られる、本発明の遷移金属錯体の溶液として反応系内に添加してもよい。これらの添

50

加方法においては、触媒活性及び反応選択性を調整するために、前記 1 価アニオン性単座配位子源、前記中性単座配位子及び前記中性単座配位子等価体を別途添加してもよい。また、本発明の化合物は、各々単独で用いても 2 種以上適宜組み合わせ用いてもよい。有機合成反応における触媒として本発明の遷移金属錯体を用いる場合、該反応系への本発明の遷移金属錯体の添加反応は特に限定されるものではないが、本発明の遷移金属錯体を反応系内に単独で添加してもよく、本発明の遷移金属錯体を溶媒に溶解又は懸濁させた後に反応系内に添加してもよい。これらの添加方法においては、触媒活性及び反応選択性を調整するために、本発明の化合物、前記 1 価アニオン性単座配位子源、前記中性単座配位子及び前記中性単座配位子等価体を別途添加してもよい。また、本発明の遷移金属錯体は、各々単独で用いても 2 種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

10

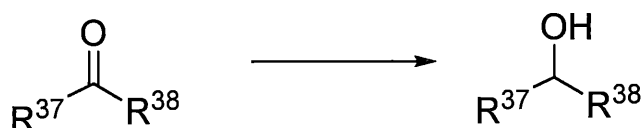
【0141】

続いて、ケトン類を水素化還元するアルコール類の製造方法について説明する。

本発明におけるケトン類を水素化還元するアルコール類の製造方法は、一般式 (8) で表されるルテニウム錯体と水素供与体を用いてケトン類からアルコール類を製造する方法であり、下記スキーム (Eq. 2) :

【化 4 2】

Eq.2



20

(スキーム (Eq. 2) 中、 R^{37} と R^{38} は、各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基、又は下記的一般式 (15) で表されるケト基から選ばれる。また、 R^{37} と R^{38} が互いに結合し隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。また、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。)

30

で表される方法が挙げられる。

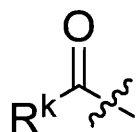
【0142】

スキーム (Eq. 2) における R^{37} と R^{38} について説明する。アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基としては前記一般式 (G^P) の説明中、 R^1 と R^2 に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられる。

【0143】

ケト基としては下記一般式 (15) :

【化 4 3】



(15)

40

(一般式 (15) 中、 R^k は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基を表す。また、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。)

50

で表されるものが挙げられる。

【0144】

R^k におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は、前記一般式 (G^P) の説明中、 R^1 と R^2 に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられ、これらが置換基を有する場合は前記一般式 (G^P) 中、 R^1 と R^2 に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子、シリル基、保護されていてもよい水酸基及びアミノ基が挙げられる。また、置換基として、一般式 (15) で表されるケト基を有していてもよい。

10

【0145】

R^{37} や R^{38} がケト基である場合や、置換基としてケト基を有する場合には、生成物として多価アルコールが得られる。

【0146】

スキーム (Eq. 2) において、 R^{37} と R^{38} が互いに結合して環を形成している場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。

【0147】

本発明におけるケトン類からアルコール類への水素化反応は、無溶媒又は溶媒中で好適に実施することができるが、溶媒を使用することが好ましい。用いられる溶媒としては、基質を溶解できるものが好ましく、単一溶媒あるいは混合溶媒が用いられる。具体的にはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル tert-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール及びグリセリン等の多価アルコール類が挙げられる。

20

【0148】

溶媒の使用量は、反応条件等により適宜選択することができる。反応は必要に応じ攪拌下に行われる。

30

【0149】

本発明の方法で用いられる水素供与体としては、水素ガス、蟻酸、1級アルコール（メタノール、エタノール、ブタノールなど）及び2級アルコール（イソプロパノールなど）などが挙げられる。好ましくは、水素ガス及び2級アルコールが挙げられる。

【0150】

触媒の使用量は、基質、反応条件や触媒の種類等によって異なるが、通常、基質に対するルテニウム金属としてのモル比で0.0001モル%～10モル%、好ましくは0.005モル%～5モル%の範囲である。

反応温度は、0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃である。反応温度が低すぎると未反応の原料が多く残存する場合があります、また高すぎると、原料、触媒等の分解が起こる場合があります、好ましくない。

40

水素化還元を行う際の水素ガスの圧力は、0.1MPa～10MPa、好ましくは3MPa～6MPaである。

反応時間は30分～72時間、好ましくは2時間から48時間で十分に高い原料転化率で反応生成物を得ることができる。

反応終了後は、抽出、濾過、結晶化、蒸留、各種クロマトグラフィー等、通常用いられる精製法を単独又は適宜組み合わせることにより目的物を得ることができる。

【0151】

本発明のケトン類の水素化還元では、適宜添加剤を加えてもよい。添加剤としては例え

50

ば塩基性化合物や水素化金属試薬等が挙げられる。

塩基性化合物の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N，N－ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4－ジメチルアミノピリジン、1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノナ－5－エン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカ－7－エン、トリ－n－ブチルアミン及びN－メチルモルホリン等のアミン類；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムtert－ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムtert－ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムtert－ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物が挙げられる。特に好ましい塩基としては、ナトリウムメトキシド又はカリウムtert－ブトキシドが挙げられる。

10

水素化金属試薬としては水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化アルミニウムリチウム等が挙げられる。

また、NH₃及びその誘導体を添加物として加えてもよい。これらの添加物は基質の10mol%以下用いることでも十分に高い転化率を得ることを可能とする。

20

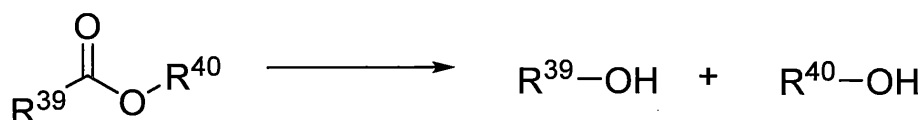
【0152】

続いて、エステル類を水素化還元するアルコール類、アルデヒド類、ヘミアセタール類の製造方法について説明する。

本発明におけるエステル類を水素化還元するアルコール類、アルデヒド類、ヘミアセタール類の製造方法は、例えば下記スキーム（Eq．3）：

【化44】

Eq.3



30

（式（Eq．3）中、R³⁹とR⁴⁰は、各々独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基、又は前記した一般式（15）で表されるケト基から選ばれる。ただし、R³⁹は水素であってもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。また、R³⁹とR⁴⁰は互いに結合し隣接する原子と共に環を形成していてもよい。）

40

で表されるエステル類からアルコール類を製造する方法が挙げられる。）

【0153】

スキーム（Eq．3）におけるR³⁹とR⁴⁰について説明する。R³⁹とR⁴⁰で表されるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式（G^P）の説明中、R¹、R²に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられる。

【0154】

また、スキーム（Eq．3）におけるR³⁹とR⁴⁰が有していてもよい置換基としては、前記一般式（Eq．2）の説明中、R¹、R²に関して述べたようなアルキル基、アリ

50

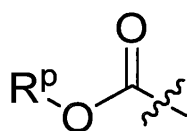
ール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基及びアミノ基、スキーム（Eq. 2）における R^{37} と R^{38} についての説明で述べたようなケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基が挙げられる。ただし、保護されていてもよい水酸基の保護基がアシル基の場合には保護基が還元された生成物が得られる場合がある。また、 R^{39} と R^{40} がケト基である場合や、置換基としてのケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、またはアルキニルオキシカルボニル基が存在する場合には、これらが水素化還元された多価アルコール類が得られる場合がある。

10

【0155】

置換基としてのアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキニルオキシカルボニル基としては、下記一般式（16）：

【化45】



（16）

20

（一般式（16）中、 R^P はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基を表す。また、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。）

で表されるものが挙げられる。

【0156】

一般式（16）における R^P について説明する。アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式（ G^P ）の説明中、 R^1 、 R^2 に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられる。

30

【0157】

一般式（16）における R^P が有していてもよい置換基としては、前記一般式（ G^P ）中、 R^1 、 R^2 に関して述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル、及びヘテロアリール基が挙げられる。

【0158】

また、スキーム（Eq. 3）において、 R^{39} と R^{40} が互いに結合して環を形成している場合の環の形成は、前記一般式（ G^P ）において R^1 と R^2 が環を互いに結合して環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられ、スキーム（Eq. 3）で表されるエステル化合物はラクトンとなる。また、エステル化合物がラクトンである場合の還元性生物は R^{39} と R^{40} が結合して一緒になった多価アルコールとなる。

40

【0159】

本発明におけるエステル類からアルコール類、アルデヒド類、又はヘミアセタール類への水素化還元は、無溶媒又は溶媒中で好適に実施することができるが、溶媒を使用することが好ましい。用いられる溶媒及び溶媒の使用量は、ケトン類からアルコール類への水素化還元で述べた溶媒及び溶媒の使用量が挙げられる。

【0160】

水素供与体としては、ケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の水素化供与体が挙げられる。

触媒の使用量、反応温度、水素化還元を行う際の水素の圧力、反応時間もケトン類から

50

アルコール類への水素化還元で述べたものと同様の触媒の使用量、反応温度、水素化還元を行う際の水素の圧力、反応時間が挙げられる。

反応終了後は、抽出、濾過、結晶化、蒸留、各種クロマトグラフィー等、通常用いられる精製法を単独又は適宜組み合わせることにより目的物を得ることができる。

【0161】

エステル類の水素化還元でもケトン類の水素化還元と同様に、適宜添加剤を加えてもよく、添加剤としてはケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の添加剤が挙げられる。

【0162】

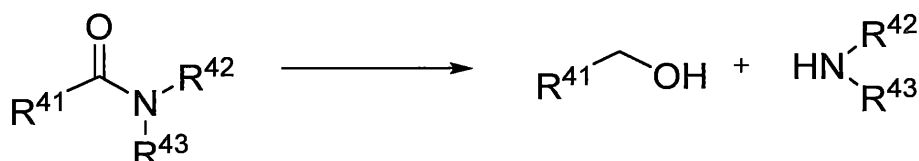
続いて、アミド類を水素化還元するアルコール類、アルデヒド類、ヘミアミナル類、又はアミン類の製造方法について説明する。

【0163】

本発明におけるアミド類を水素化還元するアルコール類、アルデヒド類、ヘミアミナル類、又はアミン類の製造方法は、例えば下記スキーム（Eq. 4）：

【化46】

Eq.4



（スキーム（Eq. 4）中、 R^{41} は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表し、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基、アルケニル基、及びアルキニル基は置換基を有していてもよい。 R^{42} 及び R^{43} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、又はアルキニルオキシカルボニル基から選ばれ、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、又はアルキニルオキシカルボニル基は置換基を有していてもよい。さらに、 R^{41} と R^{42} 及び／又は R^{43} 、並びに R^{42} と R^{43} が互いに結合し、環を形成していてもよい。）

で表される、アミド化合物から対応するアルコール及び／又はアミンを製造する方法が挙げられる。

【0164】

スキーム（Eq. 4）における R^{41} 、 R^{42} 、及び R^{43} について説明する。 R^{41} におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基としては一般式（G^P）における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、一般式（G^P）における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、及び保護されていてもよい水酸基等、及びアミノ基、一般式（15）における R^K についての説明で述べたようなケト基、

スキーム (Eq. 3) における R^{39} と R^{40} についての説明で述べたようなアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、及びアルケニルオキシ基が挙げられる。保護されていてもよい水酸基の保護基がアシル基の場合には保護基が外れた生成物が得られる場合がある。また、置換基としてケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、またはアルキニルオキシカルボニル基が存在する場合には、これらが水素化還元された生成物が得られる場合がある。

【0165】

R^{42} 、 R^{43} におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基としては一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基等、及びアミノ基、一般式 (15) における R^K についての説明で述べたようなケト基、スキーム (Eq. 3) における R^{39} と R^{40} についての説明で述べたようなアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基が挙げられる。ただし、保護されていてもよい水酸基の保護基がアシル基の場合には保護基が外れた生成物が得られる場合がある。また、置換基としてケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、またはアルキニルオキシカルボニル基が存在する場合には、これらが水素化還元された生成物が得られる場合がある。

【0166】

また、スキーム (Eq. 4) においてアミド化合物の R^{42} と R^{43} 並びに R^{41} と R^{42} 及び／又は R^{43} が環を形成している場合、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられ、 R^{41} と R^{42} 及び／又は R^{43} が環を形成する場合はスキーム (Eq. 4) で表されるアミド化合物はラクタムとなる。また、アミド化合物がラクタムである場合の還元生成物は R^{41} と R^{42} 及び／又は R^{43} が結合して一緒になったアミノアルコールとなる。

【0167】

本発明におけるアミド類からアルコール類、アルデヒド類、ヘミアミナル類、又はアミン類への水素化還元は、無溶媒又は溶媒中で好適に実施することができるが、溶媒を使用することが好ましい。用いられる溶媒、溶媒の使用量は、ケトン類からアルコール類への水素化還元で述べた溶媒及び溶媒の使用量が挙げられる。

【0168】

水素供与体としては、ケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の水素化供与体が挙げられる。

触媒の使用量、反応温度、水素化還元を行う際の水素の圧力、反応時間もケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の触媒の使用量、反応温度、水素化還元を行う際の水素の圧力、反応時間が挙げられる。

反応終了後は、抽出、濾過、結晶化、蒸留、各種クロマトグラフィー等、通常用いられる精製法を単独又は適宜組み合わせることにより目的物を得ることができる。

【0169】

アミド類の水素化還元でもケトン類の水素化還元と同様に、適宜添加剤を加えてもよく、添加剤としてはケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の添加剤

が挙げられる。

【0170】

アルコール類を酸化するカルボニル化合物の製造方法（すなわち、アルコール類を脱水素することを含むカルボニル化合物の製造方法）、ヘミアセタール類を脱水素することを含むカルボニル化合物の製造方法、又はヘミアミナール類を脱水素することを含むカルボニル化合物の製造方法に関して説明する。

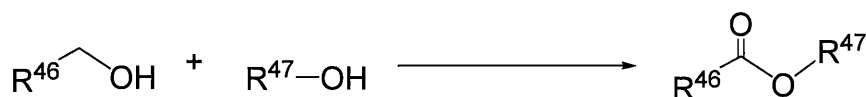
本発明におけるカルボニル化合物の製造方法は、例えば下記スキーム（Eq. 5）、（Eq. 6）又は（Eq. 7）：

【化47】

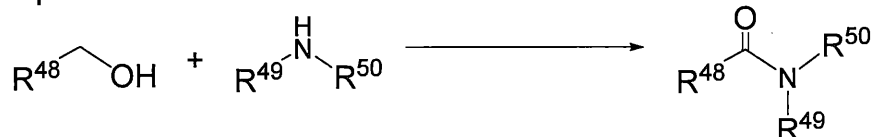
Eq.5



Eq.6



Eq.7



（スキーム（Eq. 5）、（Eq. 6）及び（Eq. 7）中、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、ケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、またはアルキニルオキシカルボニル基から選ばれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基から選ばれる。これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリール基、ケト基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、又はアルキニルオキシカルボニル基は置換基を有していてもよい。

R^{49} 、 R^{50} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基から選ばれ、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。

また、スキーム（Eq. 5）における反応生成物の R^{44} と R^{45} が互いに結合し、環を形成していてもよい。また、スキーム（Eq. 6）における反応生成物の R^{46} と R^{47} が互いに結合し環を形成してもよく、スキーム（Eq. 7）における反応生成物の R^{48} と R^{49} 及び／又は R^{50} が互いに結合し環を形成してもよく、又は R^{49} と R^{50} が互いに結合し環を形成してもよい。）

で表される。

【0171】

スキーム（Eq. 5）、（Eq. 6）及び（Eq. 7）における R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46}

、 R^{47} 、 R^{48} について説明する。 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基としては一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が挙げられる。ケト基としては一般式 (15) における R^k についての説明で述べたようなケト基が挙げられ、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基としてはスキーム (Eq. 3) における R^{39} と R^{40} についての説明で述べたようなアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基等、及びアミノ基、一般式 (15) における R^K についての説明で述べたようなケト基、スキーム (Eq. 3) における R^{39} と R^{40} についての説明で述べたようなアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、及びアルケニルオキシカルボニル基が挙げられる。

【0172】

スキーム (Eq. 7) における R^{49} 、 R^{50} について説明する。 R^{49} 、 R^{50} におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基等、及びアミノ基、一般式 (15) における R^K についての説明で述べたようなケト基、スキーム (Eq. 3) における R^{39} と R^{40} についての説明で述べたようなアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、及びアルケニルオキシカルボニル基が挙げられる。

R^{44} と R^{45} が互いに結合し環を形成する場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。

【0173】

スキーム (Eq. 6) において、 R^{46} と R^{47} が互いに結合し環を形成する場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられ、この場合はスキーム (Eq. 6) における反応生成物はラクトンとなる。

【0174】

スキーム (Eq. 7) において、 R^{48} と R^{49} 及び／又は R^{50} が互いに結合し環を形成している場合、好ましくは R^{48} と R^{49} 又は R^{50} が互いに結合し環を形成している場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられ、この場合、スキーム (Eq. 7) における反応生成物はラクタムとなる。

【0175】

本発明におけるアルコール類を脱水素することによるアルコール類からカルボニル化合物への酸化は、無溶媒又は溶媒中で好適に実施することができるが、溶媒を使用することが好ましい。ヘミアセタール類を脱水素することによるヘミアセタール類からカルボニル化合物への酸化も同様である。ヘミアミナール類を脱水素することによるヘミアミナール類からカルボニル化合物への酸化も同様である。

用いられる溶媒としては、基質を溶解できるものが好ましく、単一溶媒あるいは混合溶媒が用いられる。具体的にはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル tert-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、1-フェニルエタノン、ベンゾフェノン等のケトン類が挙げられる。

溶媒の使用量は、反応条件等により適宜選択することができる。反応は必要に応じ攪拌下に行われる。

【0176】

触媒の使用量、反応温度、反応時間はケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の触媒の使用量、反応温度、反応時間が挙げられる。

反応終了後は、抽出、濾過、結晶化、蒸留、各種クロマトグラフィー等、通常用いられる精製法を単独又は適宜組み合わせることにより目的物を得ることができる。

【0177】

アルコール類からカルボニル化合物への酸化でもケトン類の水素化反応と同様に、適宜添加剤を加えてもよく、添加剤としてはケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の添加剤が挙げられる。ヘミアセタール類を脱水素することによるヘミアセタール類からカルボニル化合物への酸化も同様である。ヘミアミナール類を脱水素することによるヘミアミナール類からカルボニル化合物への酸化も同様である。

【0178】

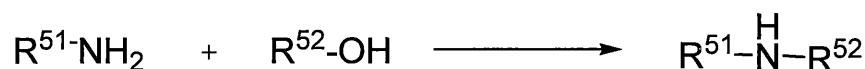
続いて、アルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類の製造方法に関して説明する。

【0179】

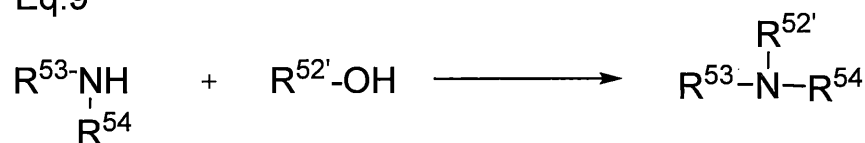
本発明におけるアルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類の製造方法は、例えば下記スキーム (Eq. 8)、(Eq. 9) 又は (Eq. 10)：

【化48】

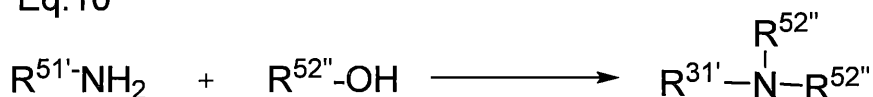
Eq.8



Eq.9



Eq.10



(スキーム (Eq. 8)、(Eq. 9) 及び (Eq. 10) 中、 R^{51} 、 $R^{51'}$ 、 R^{53} 、

R^{54} は、各々独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、又はヘテロアリール基から選ばれ、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。 R^{52} 、 $R^{52'}$ 、 $R^{52''}$ は、各々独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はヘテロアリール基から選ばれ、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。また、スキーム (Eq. 8) の反応生成物における R^{51} と R^{52} は互いに結合し環を形成してもよく、スキーム (Eq. 9) の反応生成物における R^{53} と R^{54} 並びに $R^{52'}$ と R^{53} 及び／又は R^{54} は互いに結合し環を形成してもよく、スキーム (Eq. 10) の反応生成物における $R^{51'}$ と $R^{52'}$ 並びに $R^{51'}$ と $R^{52'}$ と $R^{52''}$ は互いに結合し環を形成してもよい。) 10

で表される。

【0180】

スキーム (Eq. 8)、(Eq. 9) 及び (Eq. 10) における R^{51} 、 $R^{51'}$ 、 R^{52} 、 $R^{52'}$ 、 $R^{52''}$ 、 R^{53} 、 R^{54} に関して説明する。 R^{51} 、 $R^{51'}$ 、 R^{53} 、 R^{54} におけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基としては一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基-アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が挙げられる。 20

【0181】

これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基、及びアミノ基が挙げられる。

【0182】

R^{52} 、 $R^{52'}$ 、 $R^{52''}$ おけるアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基としては一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基が挙げられる。 30

【0183】

これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びヘテロアリール基、が有してもよい置換基としては、一般式 (G^P) における R^1 、 R^2 についての説明で述べたようなアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、シリル基、ヘテロアリール基、保護されていてもよい水酸基、及びアミノ基が挙げられる。 40

【0184】

スキーム (Eq. 8) において、反応生成物の R^{51} と R^{52} が互いに結合し環を形成する場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。

【0185】

スキーム (Eq. 9) において、反応生成物の R^{53} と R^{54} 並びに $R^{52'}$ と R^{53} 及び／又は R^{54} が互いに結合し環を形成する場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。

【0186】

スキーム (Eq. 10) において、反応生成物の $R^{51'}$ と $R^{52'}$ 並びに $R^{51'}$ と $R^{52''}$ 及び $R^{52'}$ と $R^{52''}$ が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。 50

$2'$ が環を形成する場合は、前記一般式 (G^P) において R^1 と R^2 が互いに結合し環を形成する場合における説明で述べたような環の形成が挙げられる。

【0187】

本発明におけるアルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類の製造方法は、無溶媒又は溶媒中で好適に実施することができる。

溶媒を使用する際に用いられる溶媒としては、基質を溶解できるものが好ましく、単一溶媒あるいは混合溶媒が用いられる。具体的にはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル tert-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

溶媒の使用量は、反応条件等により適宜選択することができる。反応は必要に応じ攪拌下に行われる。

【0188】

本発明におけるアルコール類とアミン類を脱水素縮合することによるアルキルアミン類の製造方法では特に水素供与体を必要としないが、水素供与体を用いることも可能である。本発明の方法で用いられる水素供与体としては、水素ガス、蟻酸、1級アルコール（メタノール、エタノール、ブタノールなど）及び2級アルコール（イソプロパノールなど）などが挙げられる。

水素供与体を用いる際の水素ガスの圧力は、0.1 MPa～5 MPa、好ましくは0.5 MPa～3 MPaである。

【0189】

触媒の使用量、反応温度、反応時間はケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の触媒の使用量、反応温度、反応時間が挙げられる。

反応終了後は、抽出、濾過、結晶化、蒸留、各種クロマトグラフィー等、通常用いられる精製法を単独又は適宜組み合わせることにより目的物を得ることができる。

アルコールとアミンを脱水素縮合することによるアルキルアミン類の製造方法でもケトン類の水素化還元と同様に、適宜添加剤を加えてもよく、添加剤としてはケトン類からアルコール類への水素化還元で述べたものと同様の添加剤が挙げられる。

【実施例】

【0190】

以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。実施例及び比較例中において、物性の測定に用いた装置及び条件は次の通りである。

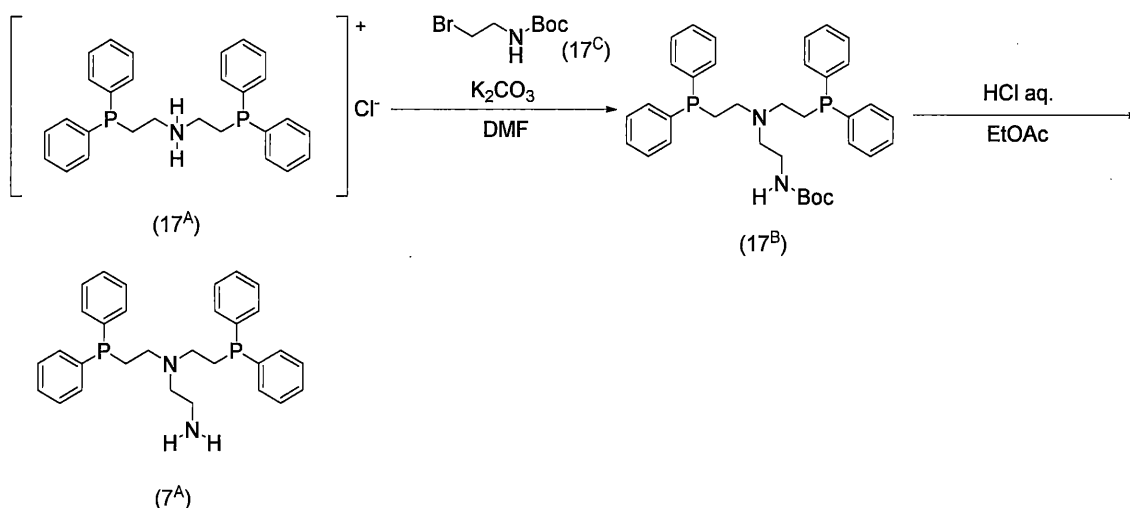
【0191】

- 1) プロトン核磁気共鳴分光法 (1H NMR) : 400 MR/DD2 (共鳴周波数: 400 MHz、Agilent社製)
内部標準物質: テトラメチルシラン (0 ppm (singletピーク) 又は残留軽溶媒 (クロロホルム: 7.26 ppm (singletピーク))
 - 2) リン31核磁気共鳴分光法 (^{31}P NMR) : 400 MR/DD2 (共鳴周波数: 161 MHz、Agilent社製) 外部標準物質: 重水中リン酸 (0 ppm (singletピーク))
 - 3) ガスクロマトグラフィー (GC) : GC-4000型装置 (ジーエルサイエンス社製) カラム: InertCap5 (ジーエルサイエンス社製)、試料導入部: 250℃、試料検出部: 280℃、初期温度: 70℃、初期温度保持時間: 2分、昇温速度 1: 10℃/分、到達温度: 280℃、到達温度保持時間: 5分
 - 4) 精密質量分析 (HRMS) : LCMS-I T-TOF型装置 (島津製作所社製)
- なお、特に但し書きの無い限り、基質及び溶媒等の仕込みは窒素気流下、反応は窒素雰囲気下、反応液の後処理及び粗生成物の精製は空気中で実施した。

【0192】

(実施例1) 化合物7Aの合成、経路1

【化 49】



10

【0193】

(第一工程：化合物 17^B の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、ビス[(2-ジフェニルホスフィノ)エチル]アミン塩酸塩 (4.27 g、8.92 mmol、1.0 当量)、炭酸カリウム (3.7 g、26.8 mmol、3.0 当量)、2-(Boc-アミノ)-エチルブロミド (構造式 17^C) (2.0 g、8.92 mmol、1.0 当量)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (25.6 mL) を順次仕込み、得られた溶液を 120℃ に加熱し、8 時間攪拌した。反応液を 5℃ に冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) (30 mL)、水 (30 mL) を順次加えて有機層を分液した。水層を酢酸エチル (30 mL) で 2 回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液 (30 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ヘキサン／酢酸エチル = 10／1) にて精製することで、表題化合物 (17^B) が白色固体として、2.72 g 得られた。単離収率：52.1%。

20

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 7.41–7.27 (m、10H)、5.28 (br s、1H)、3.04 (d、J = 2.4 Hz、2H)、2.56–2.46 (m、6H)、2.04–2.02 (m、4H)、1.43 (s、9H)。

³¹P-NMR (161 MHz、CDCl₃) : δ = -20.4。

30

【0194】

(第二工程：化合物 7^A の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、第 1 工程で得られた化合物 17^B (0.5 g、0.855 mmol)、酢酸エチル (EtOAc) (16.0 mL) を順次仕込み、内温 25℃ の条件下 4 M 塩酸水溶液 (8.0 mL) を加えた。得られた二層系溶液を 80℃ に加熱し、3.5 時間攪拌した。反応液を 5℃ に冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を水層が pH = 8 になるまで加え、有機層を分液した。水層を酢酸エチル (50 mL) で 2 回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液 (30 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ヘキサン／酢酸エチル = 10／1) にて精製することで、表題化合物 (7^A) が無色油状物質として 0.4 g 得られた。単離収率：96.5%。

40

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 7.42–7.28 (m、20H)、2.58–2.50 (m、6H)、2.45–2.42 (m、2H)、2.10–2.04 (m、4H)。

50

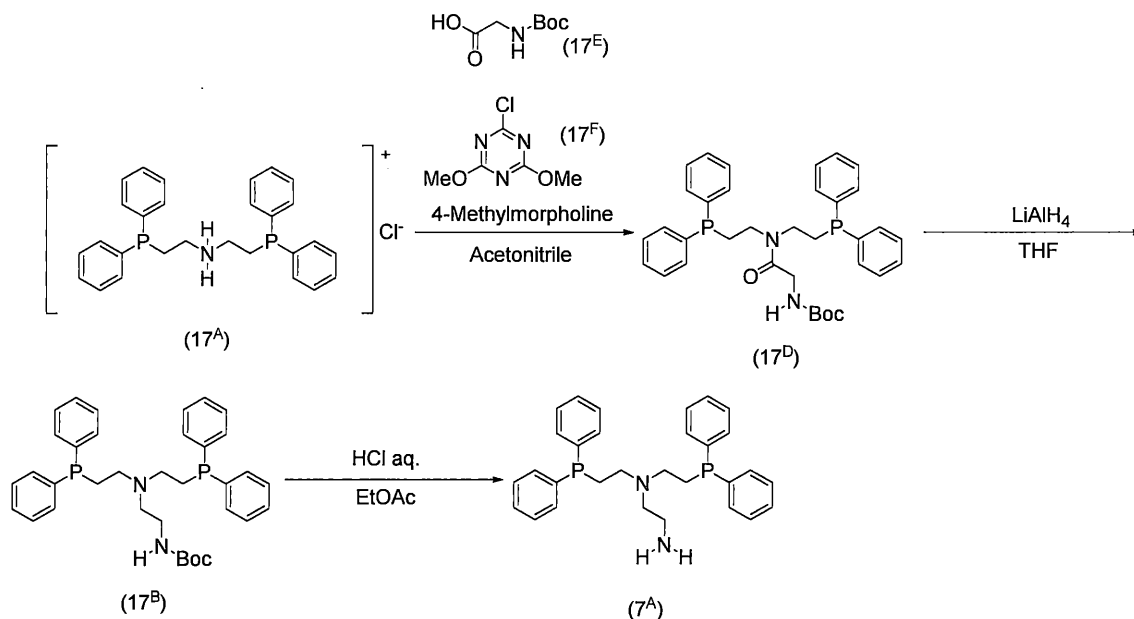
^{31}P -NMR (161 MHz, CDCl_3) : $\delta = -20.8$.

HRMS (ESI, m/z) calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{P}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 485.2275, found 485.2265.

【0195】

(実施例2) 化合物7^Aの合成、経路2

【化50】



【0196】

(第一工程：化合物17^Dの合成)

1 L 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、ビス[(2-ジフェニルホスフィノ)エチル]アミン塩酸塩 (20.0 g、0.0419 mol、1.0 当量)、N-Boc-グリシン (構造式 17^E) (7.3 g、0.0419 mol、1.0 当量)、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン (構造式 17^F) (7.4 g、0.0419 mol、1.0 当量)、アセトニトリル (400 mL)、4-メチルモルホリン (10.6 g、0.105 mol、2.5 当量) を順次仕込み、得られた溶液を 30℃ に加熱し、7 時間攪拌した。

反応液を減圧下濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル) にて精製することで、表題化合物 (17^D) が無色液体として 24.7 g 得られた。単離収率：98.7%。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.41-7.30$ (m, 20H)、5.38 (br s, 1H)、3.72 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H)、3.43-3.38 (m, 2H)、3.20-3.16 (m, 2H)、2.29-2.19 (m, 4H)、1.44 (s, 9H)。

^{31}P -NMR (161 MHz, CDCl_3) : $\delta = -20.6$.

【0197】

(第二工程：化合物17^Bの合成)

300 mL 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、化合物 (17^D) (11.5 g、0.0192 mol、1.0 当量)、テトラヒドロフラン (100 mL) を順次仕込み、得られた溶液を氷浴で 2℃ に冷却した。水素化アルミニウムリチウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.5 mol/L, 7.7 mL、1.0 当量) を滴下し、滴下終了後得られた溶液を 15℃ まで加熱し、6 時間攪拌した。反応溶液を氷浴で 2℃ に冷却し、 H_2O (100 mL) を加え反応を停止し、得られた水層を酢酸エチル (100 mL) で 2 回抽出した後、有機層をまとめて飽和

塩化ナトリウム水溶液（30 mL）で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1：1）にて精製することで、表題化合物（17^B）が白色固体として、8.7 g 得られた。単離収率：77.3%。

¹H-NMR（400 MHz、CDCl₃）：δ = 7.41–7.27（m、10 H）、5.28（br s、1 H）、3.04（d、J = 2.4 Hz、2 H）、2.56–2.46（m、6 H）、2.04–2.02（m、4 H）、1.43（s、9 H）。

³¹P-NMR（161 MHz、CDCl₃）：δ = -20.4。

【0198】

（第三工程：化合物 7^A の合成）

100 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、第二工程で得られた化合物 17^B（0.5 g、0.855 mmol）、酢酸エチル（EtOAc）（16.0 mL）を順次仕込み、内温 25℃の条件下 4 M 塩酸水溶液（8.0 mL）を加えた。得られた二層系溶液を 80℃に加熱し、3.5 時間撹拌した。

反応液を 5℃に冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を水層が pH = 8 になるまで加え、有機層を分液した。水層を酢酸エチル（50 mL）で 2 回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液（30 mL）で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝10／1）にて精製することで、表題化合物（7^A）が白色固体として 0.4 g 得られた。単離収率：96.5%。

¹H-NMR（400 MHz、CDCl₃）：δ = 7.42–7.28（m、20 H）、2.58–2.50（m、6 H）、2.45–2.42（m、2 H）、2.10–2.04（m、4 H）。

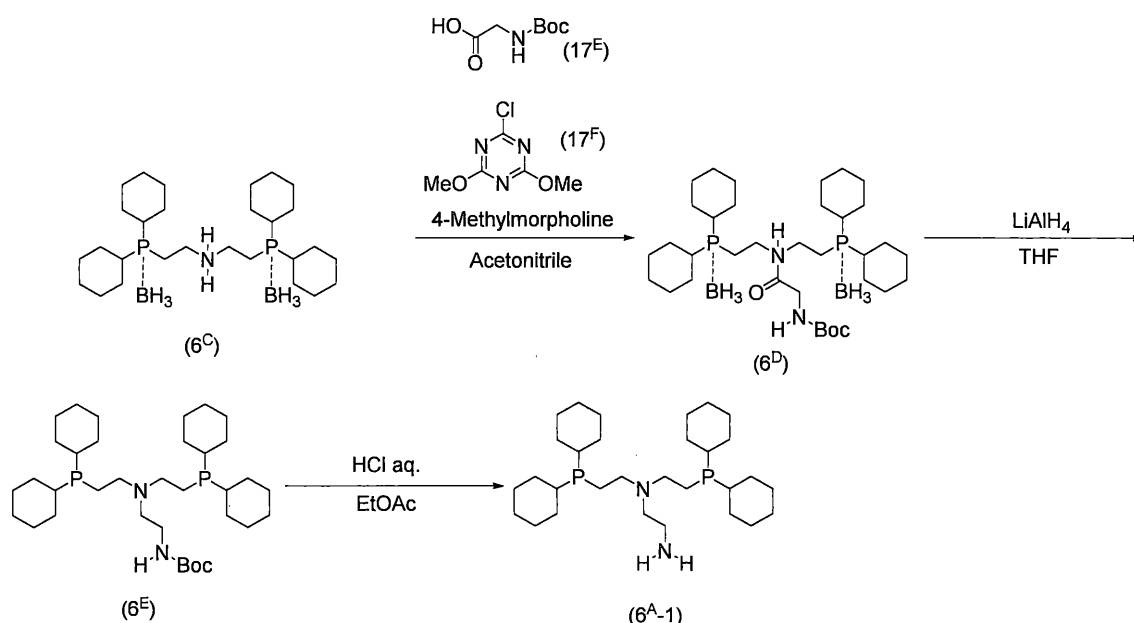
³¹P-NMR（161 MHz、CDCl₃）：δ = -20.2。

HRMS（ESI, m/z）calculated for C₃₀H₃₅N₂P₂（[M+H]⁺）485.2275, found 485.2265。

【0199】

（実施例 3）化合物 6^{A-1} の合成、経路 1

【化 51】



【0200】

（第一工程：化合物 6^D の合成）

10

20

30

40

50

1 L 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、化合物 6^C (1.0 g、2.03 mmol、1.0 当量)、N-Boc-グリシン (構造式 17^E) (355.1 mg、2.03 mmol、1.0 当量)、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン (構造式 17^F) (355.9 mg、2.03 mmol、1.0 当量)、アセトニトリル (100 mL)、4-メチルモルホリン (922.6 mg、9.122 mmol、4.5 当量) を順次仕込み、得られた溶液を 30℃ に加熱し、7 時間攪拌した。反応液を減圧下濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル) にて精製することで、表題化合物 (6^D) が白色固体として 0.7 g 得られた。単離収率: 55.4%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94–3.93 (m, 2H)、3.54–3.43 (m, 4H)、1.88–1.63 (m, 28H)、1.45 (s, 9H)、1.38–1.20 (m, 20H)。

³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ = -23.7。

HRMS (APCI, m/z) calculated for C₃₅H₆₅N₂O₃P₂ ([M+H]⁺) 623.8635, found 623.4464。

[0201]

(第二工程: 化合物 6^E の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、化合物 (6^D) (0.7 g、1.08 mmol、1.0 当量)、テトラヒドロフラン (21 mL) を順次仕込み、得られた溶液を氷浴で 2℃ に冷却した。水素化アルミニウムリチウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.5 mol/L, 0.86 mL、2.0 当量) を滴下し、滴下終了後得られた溶液を 15℃ まで加熱し、4 時間攪拌した。反応溶液を氷浴で 2℃ に冷却し、H₂O (2 mL) を加え反応を停止し、酢酸エチル (50 mL) を加え、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過により固体を除去し、減圧下濃縮することで、表題化合物 (6^E) が無色液体の粗生成物として 0.5 g 得られた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.18–3.17 (m, 2H)、2.76–2.71 (m, 4H)、2.57–2.54 (m, 2H)、1.88–1.64 (m, 28H)、1.45 (s, 9H)、1.36–1.23 (m, 20H)。

³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ = -24.2。

HRMS (ESI, m/z) calculated for C₃₅H₆₇N₂O₂P₂ ([M+H]⁺) 609.4678, found 609.4673。

[0202]

(第三工程: 化合物 6^{A-1} の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、第 2 工程で得られた化合物 6^E (0.5 g、0.821 mmol)、酢酸エチル (EtOAc) (10.0 mL) を順次仕込み、内温 20℃ の条件下 4 M 塩酸水溶液 (5.0 mL) を加えた。得られた二層系溶液を 60℃ に加熱し、4 時間攪拌した。

反応液を 5℃ に冷却した後、5 M 水酸化ナトリウム水溶液を水層が pH = 8 になるまで加え、有機層を分液した。水層を酢酸エチル (30 mL) で 3 回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液 (30 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮することで、表題化合物 (6^{A-1}) が白色固体の粗生成物として 0.38 g 得られた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.79–2.72 (m, 6H)、2.55–2.52 (m, 2H)、1.83–1.61 (m, 28H)、1.34–1.24 (m, 20H)。

³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ = -22.2。

HRMS (APPI, m/z) calculated for C₃₀H₅₉N₂P₂ ([M+H]⁺) 509.4153, found 509.4158。

[0203]

10

20

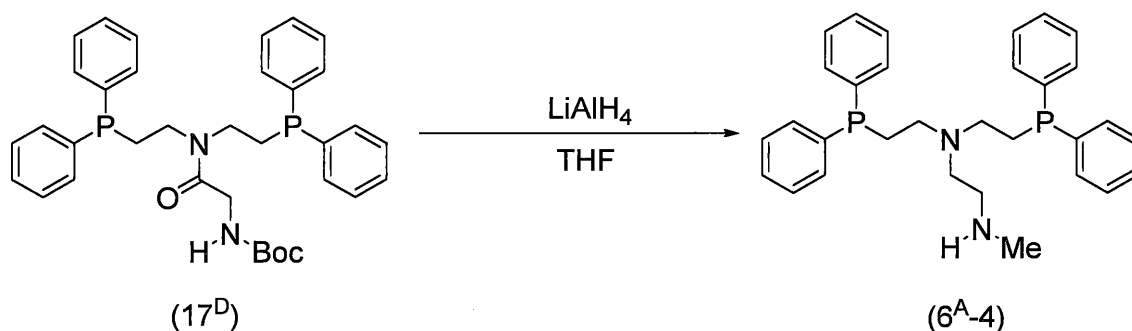
30

40

50

(実施例 4) 化合物 6^A-4 の合成、経路 1

【化 5 2】



10

【0204】

300 mL 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、化合物 (17^D) (7.0 g、0.0117 mol、1.0 当量)、テトラヒドロフラン (60 mL) を順次仕込み、得られた溶液を氷浴で 2℃ に冷却した。水素化アルミニウムリチウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.5 mol/L、4.9 mL、1.0 当量) を滴下し、滴下終了後得られた溶液を 60℃ まで加熱し、6 時間攪拌した。反応溶液を氷浴で 2℃ に冷却し、H₂O (5 mL) を加え反応を停止し、酢酸エチル (100 mL) を加え、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過により固体を除去し、減圧下濃縮することで、表題化合物 (6^A-4) が無色液体の粗生成物として 5.1 g 得られた。

20

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 7.43–7.27 (m、20 H)、2.58–2.50 (m、6 H)、2.50–2.42 (m、2 H)、2.33 (s、3 H) 2.10–2.06 (m、4 H)。

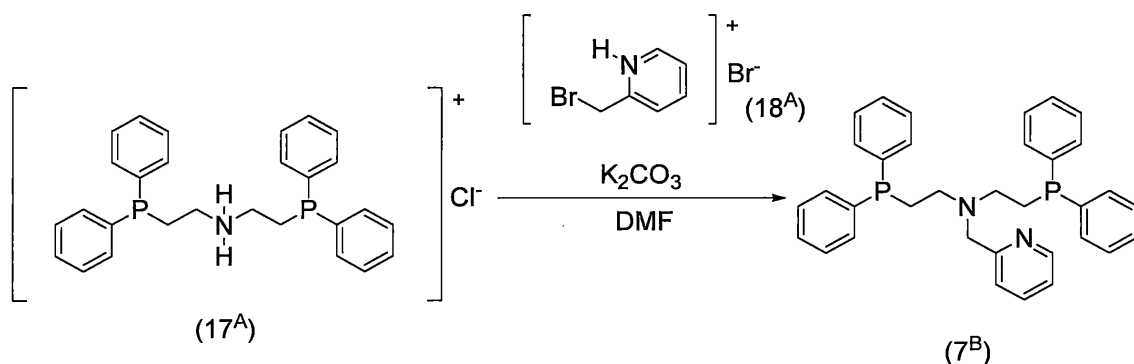
³¹P-NMR (161 MHz、CDCl₃) : δ = -19.9。

HRMS (ESI, m/z) calculated for C₃₁H₃₆N₂P₂ ([M+H]⁺) 499.2432, found 499.2421。

【0205】

(実施例 5) 化合物 7^B の合成、経路 1

【化 5 3】



40

【0206】

(化合物 7^B の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、ビス[(2-ジフェニルホスフィノ)エチル]アミン塩酸塩 (1.75 g、3.95 mmol、1.0 当量)、炭酸カリウム (1.64 g、11.9 mmol、3.0 当量)、2-(ブロモメチル)-ピリジン臭化水素塩 (18^A) (1

50

． 0 g、3.95 mmol、1.0 当量)、N、N-ジメチルホルムアミド (DMF) (10.5 mL) を順次仕込み、得られた溶液を 100 °C に加熱し、3 時間攪拌した。反応液を 5 °C に冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) (30 mL)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (30 mL) を順次加えて有機層を分液した。水層を酢酸エチル (30 mL) で 2 回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液 (30 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮して、表題化合物 (7^B) が褐色液体の粗生成物として、0.67 g 得られた。

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 8.46–8.45 (m、1H)、7.41–7.26 (m、22H)、7.11–7.08 (m、1H)、3.74 (s、2H)、2.66–2.61 (m、4H)、2.28–2.12 (m、4H) .

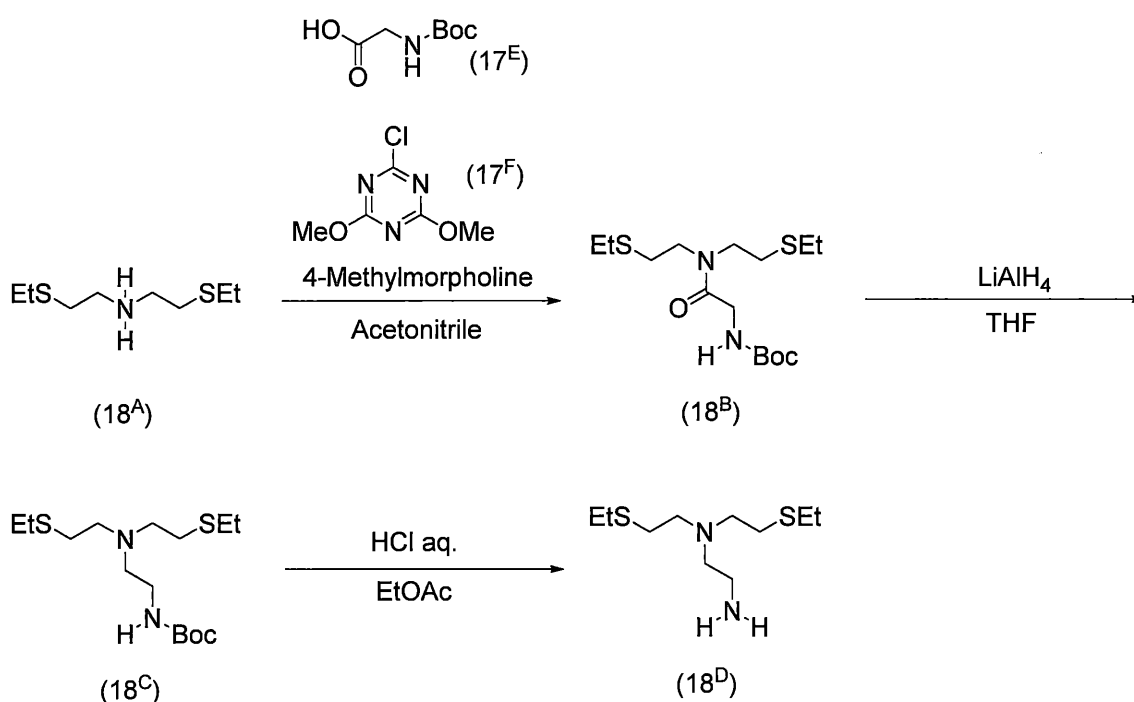
³¹P-NMR (161 MHz、CDCl₃) : δ = -7.8 .

HRMS (ESI, m/z) calculated for C₃₄H₃₄N₂P₂ ([M+H]⁺) 533.2270、found 533.2268 .

【0207】

(実施例 6) 化合物 18^D の合成

【化 54】



【0208】

(第一工程：化合物 18^B の合成)

100 mL 四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、ビス[(2-エチルチオ)エチル]アミン (構造式 18^A) (1.67 g、8.64 mmol、1.0 当量)、N-Boc-グリシン (構造式 17^E) (1.51 g、8.64 mmol、1.0 当量)、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン (構造式 17^F) (1.52 g、8.64 mmol、1.0 当量)、アセトニトリル (33.4 mL)、4-メチルモルホリン (2.18 g、21.6 mmol、2.5 当量) を順次仕込み、得られた溶液を 30 °C に加熱し、8 時間攪拌した。反応液を減圧下濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル) にて精製することで、表題化合物 (18^B) が無色液体として 2.84 g 得られた。単離収率：93.8%。

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 5.48 (br s、1H)、4.05

− 3.96 (m, 2H)、3.56−3.44 (m, 2H)、2.73−2.68 (m, 4H)、2.62−2.55 (m, 4H)、1.45 (s, 9H)、1.30−1.24 (m, 6H)。

【0209】

(第二工程：化合物18^Cの合成)

100mL四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、化合物(18^B) (1.42g、4.05mmol、1.0当量)、テトラヒドロフラン(20mL)を順次仕込み、得られた溶液を氷浴で2℃に冷却した。水素化アルミニウムリチウムのテトラヒドロフラン溶液(2.5mol/L、3.2mL、2.0当量)を滴下し、滴下終了後得られた溶液を15℃まで加熱し、4時間

10

攪拌した。反応溶液を氷浴で2℃に冷却し、H₂O(5mL)を加え反応を停止し、酢酸エチル(50mL)を加え、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、さらに減圧下濃縮することで、表題化合物(18^C)が無色液体の粗生成物として0.76g得られた。

¹H-NMR(400MHz、CDCl₃): δ=2.72−2.64 (m, 6H)、2.62−2.53 (m, 10H)、1.45 (s, 9H)、1.45−1.25 (m, 6H)。

【0210】

(第三工程：化合物18^Dの合成)

100mL四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、第2工程で得られた化合物18^C(0.76g、2.26mmol)、酢酸エチル(EtOAc)(15.2mL)を順次仕込み、内温20℃の条件下4M塩酸水溶液(7.6mL)を加えた。得られた二層系溶液を60℃に加熱し、4時間攪拌した。反応液を5℃に冷却した後、5M水酸化ナトリウム水溶液を水層がpH=8になるまで加え、有機層を分液した。水層を酢酸エチル(30mL)で3回抽出した後、有機層をまとめて飽和塩化ナトリウム水溶液(30mL)で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮することで、表題化合物(18^D)が無色液体の粗生成物として0.50g得られた。

20

¹H-NMR(400MHz、CDCl₃): δ=2.75−2.68 (m, 6H)、2.64−2.53 (m, 10H)、1.28−1.24 (m, 6H)。

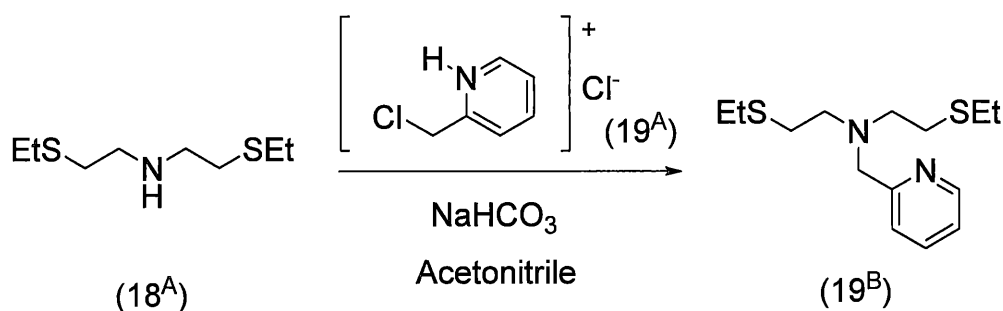
HRMS (APPI, m/z) calculated for C₁₀H₂₄N₂S₂ ([M+H]⁺) 237.1454, found 237.1458。

30

【0211】

(実施例7) 化合物19^Bの合成、経路1

【化55】



40

【0212】

(化合物19^Bの合成)

100mL四つ口丸底フラスコに、オーバーヘッドスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、ビス[(2-ジフェニルホスフィノ)エチル]アミン塩酸塩(1.82g、9.41mmol、1.0当量)、炭酸水素ナトリウム(2.37g、28.2mmol、3.0当量)、2-(クロロメチル)-ピリジン塩化水素塩(19^A)

50

(1.62 g、9.88 mmol、1.05 当量)、アセトニトリル (18.2 mL) を順次仕込み、得られた溶液を 70℃ に加熱し、7 時間攪拌した。ろ過により析出した固体を除去し、ろ液を減圧下濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル：ヘキサン = 3 : 1) にて精製することで、表題化合物 (19^B) が褐色液体として 1.12 g 得られた。単離収率：41.8%。

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 2.75–2.68 (m、6 H)、7.73–7.64 (m、1 H)、7.54–7.51 (m、1 H)、7.17–7.14 (m、1 H)、3.82 (s、2 H)、2.81–2.75 (m、4 H)、2.81–2.75 (m、4 H)、2.73–2.63 (m、4 H)、1.29–1.19 (m、6 H)。

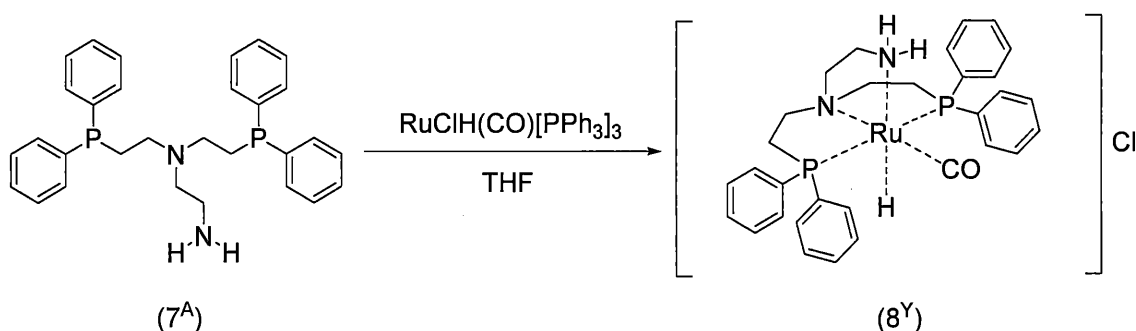
HRMS (APPI, m/z) calculated for C₁₄H₂₄N₂S₂ ([M+H]⁺) 285.1454、found 285.1461。

【0213】

(実施例 8)

化合物 8^Y の合成

【化 56】



【0214】

50 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、RuClH(CO)(PPh₃)₃ (197 mg、0.206 mmol、1.0 当量)、実施例 1 第 2 工程で得られた化合物 7^A (100 mg、0.206 mmol)、テトラヒドロフラン (THF) (4.0 mL) を順次仕込み、得られた黄色懸濁液を還流下 5 時間攪拌した。反応後に得られた黄色懸濁液を 5℃ に冷却して吸引濾過した後、濾取した結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物 (8^Y) が白色粉末として 20 mg 得られた (この化合物を 8^Y-1 とする)。単離収率 14.6%。次に濾液を減圧下濃縮し、得られた残渣にテトラヒドロフラン (5.0 mL) を加え均一になるまで還流下攪拌した。得られた均一溶液を 30℃ まで放冷すると再度結晶が析出し懸濁溶液となった。得られた黄色懸濁液にトルエン (3.0 mL) を滴下し、滴下終了後 15℃ の条件下 1 時間攪拌した。得られた黄色懸濁液を吸引濾過した後、濾取した結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物 (8^Y) が白色粉末として 22 mg 得られた (この化合物を 8^Y-2 とする)。単離収率 16.1%。

【0215】

(化合物 8^Y-1)

¹H-NMR (400 MHz、CD₂Cl₂) : 図 1 を参照のこと。

³¹P-NMR (161 MHz、CD₂Cl₂) : δ = 56.1 (s、1 P)。

HRMS (ESI, m/z) calculated for C₃₁H₃₅N₂OP₂Ru ([M-HCl]²⁺) 615.1268、found 615.1201。

【0216】

(化合物 8^Y-2)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : 図2を参照のこと。

$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 67.6$ (d, $J = 8.9$ Hz, 1 P)、 44.0 (t, $J = 8.8$ Hz, 1 P)。

HRMS (ESI, m/z) calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Ru}$ ($[\text{M}-\text{HCl}]^{2+}$) 615.1268, found 615.1263.

【0217】

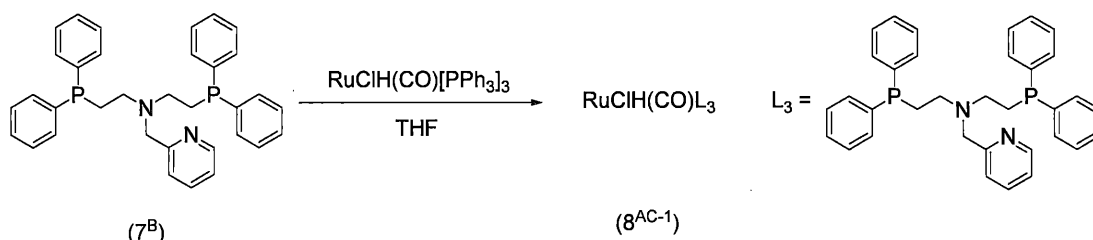
さらに、本実施例で得られた化合物 $8^{\text{Y}-1}$ を、テトラヒドロフラン-ヘキサンで単結晶を作成し、X線結晶構造解析にて構造を決定した。図4を参照のこと。

【0218】

(実施例9)

化合物 $8^{\text{AC}-1}$ の合成

【化57】



【0219】

50 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、 $\text{RuClH(CO)(PPh}_3\text{)}_3$ (537 mg, 0.563 mmol, 1.0 当量)、実施例5で得られた化合物 7^{B} (300 mg, 0.563 mmol)、トルエン (20.0 mL) を順次仕込み、得られた溶液を還流下6時間攪拌した。30℃まで冷却後、ジエチルエーテル (10 mL) を滴下すると、茶褐色の懸濁液が得られた。得られた溶液を20℃、3時間攪拌した。反応後に得られた茶褐色懸濁液を吸引濾過した後、濾取した結晶をジエチルエーテルで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物 ($8^{\text{AC}-1}$) が茶褐色粉末として200 mg 得られた。単離収率63.5%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : 図3を参照のこと。

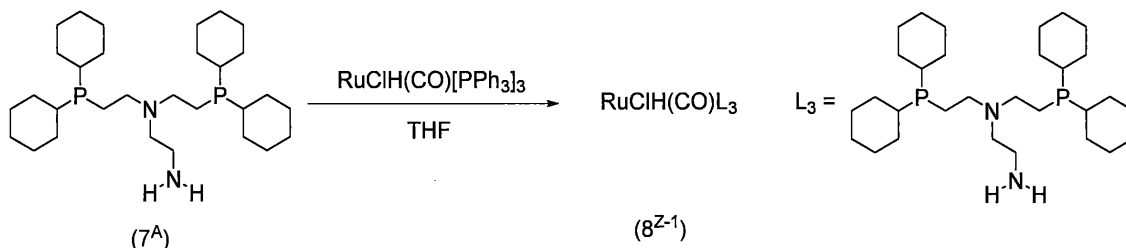
$^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 27.7$ (s, 1 P)

【0220】

(実施例10)

化合物 $8^{\text{Z}-1}$ の合成

【化58】



50 mL 四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、 $\text{RuClH(CO)(PPh}_3\text{)}_3$ (197 mg, 0.206 mmol, 1.0 当量)、実施例2の第三工程で得られた化合物 7^{A} (100 mg, 0.206 mmol)、テトラヒドロフラン (THF) (4.0 mL) を順次仕込み、得

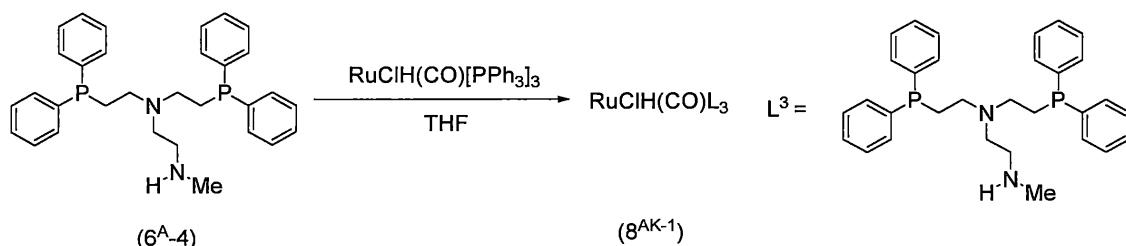
られた黄色懸濁液を還流下5時間攪拌した。反応後に得られた黄色懸濁液を5℃に冷却して吸引濾過した後、濾取した結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物(8^{AK-1})が白色粉末として20mg得られた。単離収率14.6%。

【0221】

(実施例11)

化合物8^{AK-1}の合成

【化59】



10

【0222】

50mL四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、RuClH(CO)(PPh₃)₃(1.53g、1.61mmol、1.0当量)、実施例4で得られた化合物6^{A-4}(0.80g、1.61mmol、1.0当量)、テトラヒドロフラン(THF)(20.0mL)を順次仕込み、得られた黄色懸濁液を還流下3時間攪拌した。反応後に得られた黄色懸濁液を5℃に冷却して吸引濾過した後、濾取した結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物(8^{AK-1})が白色粉末として466mg得られた。単離収率43.7%。

20

¹H-NMR(400MHz、CD₂Cl₂): δ=7.87-7.66(m、8H)、7.45-7.34(m、12H)、3.73-3.70(m、1H)、3.41-3.28(m、4H)、3.07-3.02(s、3H)、2.94-2.91(m、2H)、2.79-2.63(m、4H)、-14.5--14.6(m、1H)。

³¹P-NMR(161MHz、CD₂Cl₂): δ=51.3(s、1P)。

30

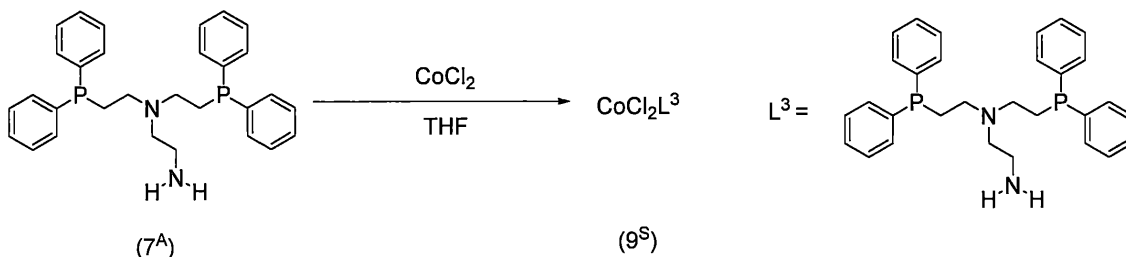
HRMS(FD, m/z) calculated for C₃₂H₃₇N₂OP₂Ru([M-Cl]⁺) 629.1425、found 629.1462。

【0223】

(実施例12)

化合物9^Sの合成

【化60】



40

【0224】

50mL四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、無水CoCl₂(100mg、1.54mmol、1.0当量)、実施例2の第3工程で得られた化合物7^A(373mg、1.54mmol)、テトラヒドロフラン(THF)(5.0mL)を順次仕込み、得られた濃青色溶液を還流

50

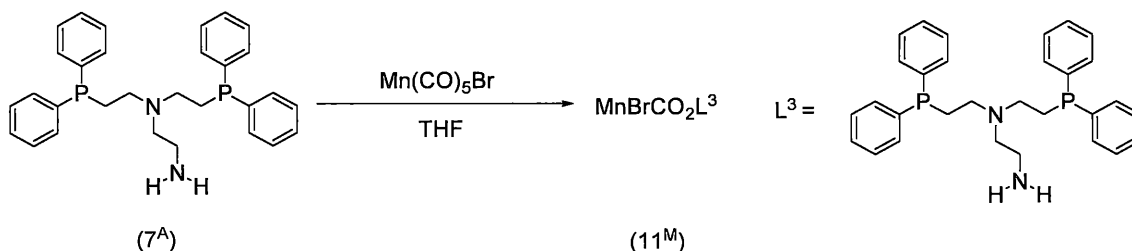
下6時間撹拌した。反応後に得られた濃青色懸濁液を30℃で16時間静置し、シリンジで上澄み溶液を取った後の残渣をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物(9^S)が濃青色固体として400mg得られた。単離収率84.5%。

【0225】

(実施例13)

化合物11^Mの合成

【化61】



10

【0226】

50mL四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラーバー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、プロモペンタカルボニルマンガン(Mn(CO)₅Br)(200mg、0.73mmol、1.0当量)、実施例2の第3工程で得られた化合物7^A(406mg、0.84mmol)、テトラヒドロフラン(THF)(10.0mL)を順次仕込み、得られた黄色懸濁液を還流下3時間撹拌した。反応後に得られた黄色懸濁液を減圧下乾固することで、表題化合物(11^M)が橙色粉末の粗生成物として420mg得られた。

20

³¹P-NMR(161MHz、CD₂Cl₂): δ=76.1(s, 1P)。

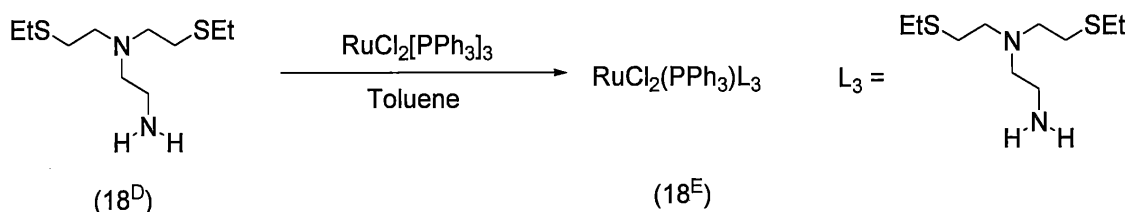
HRMS(ESI, m/z) calculated for C₃₂H₃₄MnN₂O₂P₂([M-Br]⁺) 595.1476、found 595.1471。

【0227】

(実施例14)

化合物18^Eの合成

【化62】



30

【0228】

50mL四つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラーバー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)ジクロリド(RuCl₂(PPh₃)₃)(406mg、0.42mmol、1.0当量)、実施例6で得られた化合物18^D(100mg、0.42mmol)、トルエン(1.4mL)、テトラヒドロフラン(THF)(0.5mL)を順次仕込み、得られた褐色溶液を還流下3時間撹拌した。反応後に得られた褐色懸濁液を5℃に冷却して吸引濾過した後、濾取した結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下加熱乾燥することで、表題化合物(18^E)が褐色粉末として120mg得られた。単離収率42.3%。

40

HRMS(ESI, m/z) calculated for C₃₄H₃₄N₂PRuS₂([M]⁺) 683.1019、found 683.1018。

50

【化 6 3】



20

(实施例 16)

30

(实施例 17)

40

(实施例 18)

50

00℃にて4時間攪拌すること、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：24.2% (GC分析による)。

【0234】

(実施例19)

N、N-ジメチルベンズアミドの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製50mLオートクレーブ装置に、実施例8で得られた化合物8^Y-1 (3.3mg、0.2mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (28mg、0.25mmol、0.1当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.5mL) 及びN、N-ジメチルベンズアミド (373mg、2.5mmol、1.0当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H₂) 置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌すること、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：45.4% (GC分析による)。

【0235】

(実施例20)

N、N-ジメチルベンズアミドの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製50mLオートクレーブ装置に、実施例8で得られた化合物8^Y-2 (3.3mg、0.2mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (28mg、0.25mmol、0.1当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.5mL) 及びN、N-ジメチルベンズアミド (373mg、2.5mmol、1.0当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H₂) 置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌すること、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：76.0% (GC分析による)。

【0236】

(実施例21)

ベンジルアルコールの脱水素反応による安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドの合成

30mL三口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、実施例8で得られた化合物8^Y-1 (3.3mg、1.0mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (8.4mg、0.075mmol、0.15当量) トルエン (1.0mL) を順次仕込み、得られた溶液を還流下8時間攪拌すること、目的とする安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドが得られた。転化率：91.5%、選択率 (安息香酸ベンジル)：98.4% (GC分析による)。

【0237】

(実施例22)

ベンジルアルコールの脱水素反応による安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドの合成

30mL三口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、実施例9で得られた化合物8^{AC-1} (3.5mg、1.0mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (8.4mg、0.075mmol、0.15当量) トルエン (1.0mL) を順次仕込み、得られた溶液を還流下8時間攪拌すること、目的とする安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドが得られた。転化率：29.9%、選択率 (安息香酸ベンジル)：86.2% (GC分析による)。

【0238】

(実施例23)

ベンジルアルコールとベンジルアミンの脱水素縮合反応によるN-ベンジルベンズアミド及びN-ベンジリデンベンジルアミンの合成

30mL三口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、実施例8で得られた化合物8^Y-1 (3.3mg、1.0mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (11.2mg、0.05mmol、0.1当量)、ベンジルアルコール (54.1mg、0.5mmol、1.0当量)、ベンジルアミン (53.6mg、0.5mmol、1.0当量)、トルエン (2.0mL) を順次仕込み、得られた溶液を還流下6時間攪拌すること、目的とするN-ベンジ

ルベンズアミド及びN-ベンジリデンベンジルアミンが得られた。転化率：96.5%、選択率（N-ベンジリデンベンジルアミン）：72.6%（GC分析による）。

【0239】

（実施例24）

ベンジルアルコールとベンジルアミンの脱水素縮合反応によるN-ベンジルベンズアミド及びN-ベンジリデンベンジルアミンの合成

30mL三口丸底フラスコに、マグネティックスターラーバー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、実施例8で得られた化合物8^Y-2（3.3mg、1.0mmol%）、カリウムtert-ブトキシド（KO^tBu）（11.2mg、0.05mmol、0.1当量）、ベンジルアルコール（54.1mg、0.5mmol、1.0当量）、ベンジルアミン（53.6mg、0.5mmol、1.0当量）、トルエン（2.0mL）を順次仕込み、得られた溶液を還流下6時間攪拌することで、目的とするN-ベンジルベンズアミド及びN-ベンジリデンベンジルアミンが得られた。転化率：96.0%、選択率（N-ベンジリデンベンジルアミン）：70.8%（GC分析による）。

【0240】

（実施例25）

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成（化合物8^Y-1または化合物8^Y-2を触媒として、種々の溶媒を使用した水素化反応）

ステンレス製100mLオートクレーブ装置に、実施例8で得られた化合物8^Y-1または化合物8^Y-2、カリウムtert-ブトキシド（KO^tBu）（112.2mg、1.0mmol、0.2当量）を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン（29.4mL）及び安息香酸ベンジル（1.06g、5mmol、1.0当量）を順次仕込んだ後に内部を水素（H₂）置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後、100℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率は表に記載の条件下における結果（GC分析による）。

【0241】

【表1】

表1

Entry	触媒 (mmol%)	溶媒 (0.17M)	KO ^t Bu (当量)	転化率(%)
1	8 ^Y -1 (0.02)	THF	0.2	100
2	8 ^Y -2 (0.02)	THF	0.2	100
3	8 ^Y -1 (0.05)	Toluene	0.2	98.5
4	8 ^Y -2 (0.05)	Toluene	0.2	100
5	8 ^Y -1 (0.05)	1,4-Dioxane	0.2	100
6	8 ^Y -1 (0.1)	MeOH	0.2	82.1
7	8 ^Y -2 (0.1)	MeOH	0.2	86.5
8	8 ^Y -1 (0.1)	EtOH	0.2	73.2
9	8 ^Y -1 (0.1)	EtOH	0.2	77.9
10	8 ^Y -1 (0.1)	2-Propanol	0.2	99.5

【0242】

（実施例26）

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製100mLオートクレーブ装置に、実施例10で得られた化合物8^{Z-1} (3.4mg、0.1mol%)、カリウムtert-ブトキシド(KOt-Bu) (112.2mg、1.0mmol、0.2当量)を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン(29.4mL)及び安息香酸ベンジル(1.06g、5.0mmol、1.0当量)を順次仕込んだ後に内部を水素(H₂)置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：100%(GC分析による)。

【0243】

(実施例27)

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

10

ステンレス製100mLオートクレーブ装置に、実施例11で得られた化合物8^{AK-1} (3.3mg、0.1mol%)、カリウムtert-ブトキシド(KOt-Bu) (112.2mg、1.0mmol、0.2当量)を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン(29.4mL)及び安息香酸ベンジル(1.06g、5.0mmol、1.0当量)を順次仕込んだ後に内部を水素(H₂)置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：100%(GC分析による)。

【0244】

(実施例28)

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

20

ステンレス製100mLオートクレーブ装置に、実施例14で得られた化合物18^E (33.5mg、1.0mol%)、カリウムtert-ブトキシド(KOt-Bu) (112.2mg、1.0mmol、0.2当量)を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン(29.4mL)及び安息香酸ベンジル(1.06g、5.0mmol、1.0当量)を順次仕込んだ後に内部を水素(H₂)置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：100%(GC分析による)。

【0245】

(実施例29)

アセトフェノンの水素添加反応による1-フェニルエチルアルコールの合成

30

ステンレス製100mLオートクレーブ装置に、実施例15で得られた化合物19^C (35.9mg、1.0mol%)、カリウムtert-ブトキシド(KOt-Bu) (112.2mg、1.0mmol、0.2当量)を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン(29.4mL)及び安息香酸ベンジル(1.06g、5.0mmol、1.0当量)を順次仕込んだ後に内部を水素(H₂)置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌することで、目的とする1-フェニルエチルアルコールが得られた。転化率：95.6%(GC分析による)。

【0246】

(実施例30)

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

40

ステンレス製50mLオートクレーブ装置に、実施例13で得られた化合物11^M (3.2mg、0.1mol%)、カリウムtert-ブトキシド(KOt-Bu) (11.2mg、0.1mmol、0.2当量)を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン(2.8mL)及び安息香酸ベンジル(1.06mg、0.5mmol、1.0当量)を順次仕込んだ後に内部を水素(H₂)置換し、更にH₂ガスによって5MPaにまで加圧した後に、100℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：54.7%(GC分析による)。

【0247】

(実施例31)

ベンジルアルコールとベンジルの脱水素縮合反応によるN-ベンジルベンズアミド

50

及びN-ベンジリデンベンジルアミンの合成

30 mL 三口丸底フラスコに、マグネティックスターラーバー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、実施例13で得られた化合物11^M (3.2 mg、1.0 mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (11.2 mg、0.05 mmol、0.2当量)、ベンジルアルコール (54.1 mg、0.5 mmol、1.0当量)、ベンジルアミン (53.6 mg、0.5 mmol、1.0当量)、トルエン (2.0 mL) を順次仕込み、得られた溶液を還流下6時間攪拌することで、目的とするN-ベンジルベンズアミド及びN-ベンジリデンベンジルアミンが得られた。転化率：21.6%、選択率 (N-ベンジリデンベンジルアミン)：100% (GC分析による)。

【0248】

(実施例32)

安息香酸ベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製50 mLオートクレーブ装置に、実施例12で得られた化合物9^S (3.1 mg、1.0 mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (22.4 mg、0.2 mmol、0.4当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.8 mL) 及び安息香酸ベンジル (106 mg、0.5 mmol、1.0当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H₂) 置換し、更にH₂ガスによって5 MPaにまで加圧した後に、150℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：41.0% (GC分析による)。

【0249】

(実施例33)

炭酸ジベンジルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製50 mLオートクレーブ装置に、実施例8で得られた化合物8^{Y-1} (9.8 mg、3.0 mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (11.2 mg、0.1 mmol、0.2当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.8 mL) 及び炭酸ジベンジル (121 mg、0.5 mmol、1.0当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H₂) 置換し、更にH₂ガスによって5 MPaにまで加圧した後に、150℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：94.6% (GC分析による)。

【0250】

(実施例34)

N-ベンジルベンジルカーバメートの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

ステンレス製50 mLオートクレーブ装置に、実施例8で得られた化合物8^{Y-1} (3.3 mg、1.0 mmol)、カリウムtert-ブトキシド (KO^tBu) (11.2 mg、0.1 mmol、0.2当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.8 mL) 及びN-ベンジルベンジルカーバメート (121 mg、0.5 mmol、1.0当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H₂) 置換し、更にH₂ガスによって5 MPaにまで加圧した後に、150℃にて6時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：55.7% (GC分析による)。

【0251】

(比較例1)

安息香酸メチルの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

10

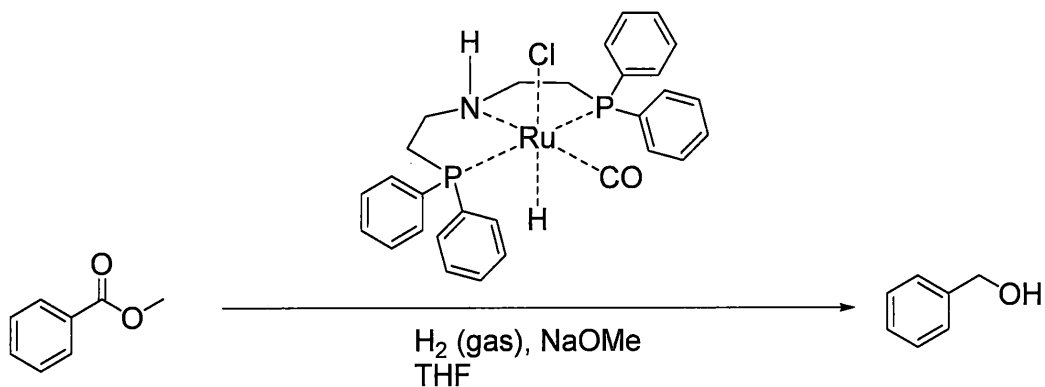
20

30

40

50

【化 6 4】



10

【0 2 5 2】

ステンレス製 300 mL オートクレーブ装置に、特許文献 1 に記載されているルテニウム錯体 (6.1 mg、0.02 mol%)、ナトリウムメトキシド (NaOMe) (270 mg、5.0 mmol、0.1 当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (50.0 mL) 及び安息香酸メチル (6.81 g、50 mmol、1.0 当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H_2) 置換し、更に H_2 ガスによって 5 MPa にまで加圧した後に、100 °C にて 6 時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：33.3% (GC 分析による)。

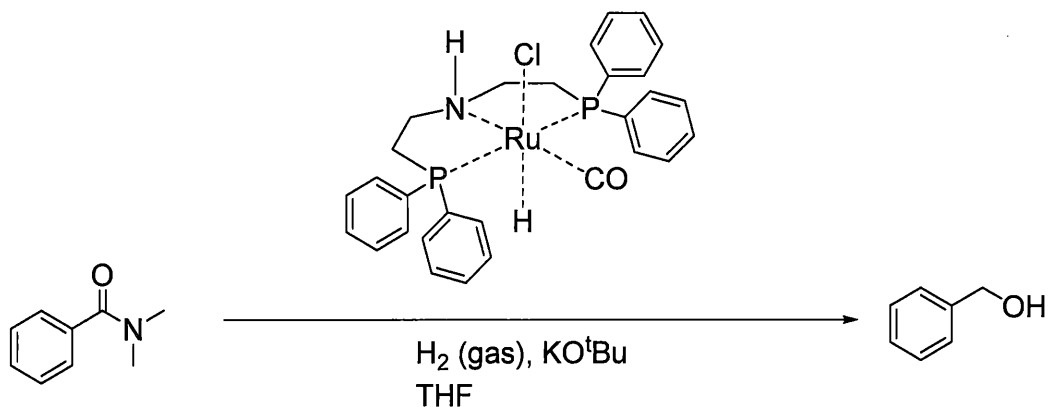
20

【0 2 5 3】

(比較例 2)

N、N-ジメチルベンズアミドの水素添加反応によるベンジルアルコールの合成

【化 6 5】



30

【0 2 5 4】

ステンレス製 50 mL オートクレーブ装置に、特許文献 1 に記載されているルテニウム錯体 (3.0 mg、0.2 mol%)、カリウム *tert*-ブトキシド (KO^tBu) (28 mg、0.25 mmol、0.1 当量) を仕込んで内部を窒素置換した後、テトラヒドロフラン (2.5 mL) 及び N、N-ジメチルベンズアミド (373 mg、2.5 mmol、1.0 当量) を順次仕込んだ後に内部を水素 (H_2) 置換し、更に H_2 ガスによって 5 MPa にまで加圧した後に、100 °C にて 6 時間攪拌することで、目的とするベンジルアルコールが得られた。転化率：0.2% (GC 分析による)。

40

【0 2 5 5】

(比較例 3)

ベンジルアルコールの脱水素反応による安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドの合成

50

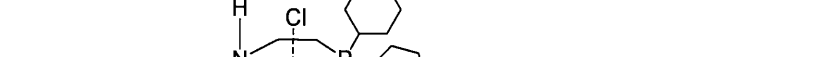
Reaction scheme showing the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and benzyl benzoate using a chiral ruthenium catalyst.

Reactants: Benzyl alcohol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) and a chiral ruthenium catalyst.

Catalyst: A chiral 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (DPE) complexed with a ruthenium center, which is also coordinated by a chloride ligand, a carbonyl ligand, and two hydride ligands.

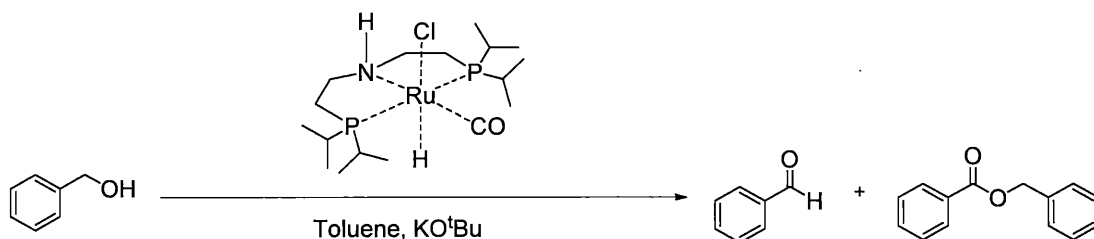
Reaction Conditions: Toluene, KO^tBu

Products: Benzaldehyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) and Benzyl benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).



ベンジルアルコールの脱水素反応による安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドの合成

【化 6 8】



10

【0260】

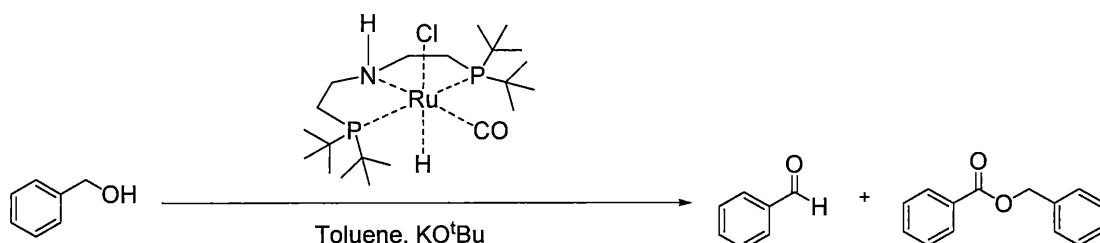
（仕込み・反応）30 mL 三つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、特許文献1に記載されているルテニウム錯体のリン上置換基がイソプロピル基である錯体（2.4 mg、1.0 mmol %）、カリウム *tert*-ブトキシド（KO^tBu）（8.4 mg、0.075 mmol、0.15 当量）トルエン（1.0 mL）を順次仕込み、得られた溶液を還流下8時間攪拌することで、目的とする安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドが得られた。転化率：98.6 %、選択率（安息香酸ベンジル）：98.9 %（GC分析による）。

【0261】

（比較例6）

ベンジルアルコールの脱水素反応による安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドの合成

【化 6 9】



20

30

【0262】

（仕込み・反応）30 mL 三つ口丸底フラスコに、マグネティックスターラー、冷却管及び温度計を取り付けて内部を窒素置換し、特許文献1に記載されているルテニウム錯体のリン上置換基が *tert*-ブチル基である錯体（2.6 mg、1.0 mmol %）、カリウム *tert*-ブトキシド（KO^tBu）（8.4 mg、0.075 mmol、0.15 当量）トルエン（1.0 mL）を順次仕込み、得られた溶液を還流下8時間攪拌することで、目的とする安息香酸ベンジル及びベンズアルデヒドが得られた。転化率：23.9 %、選択率（安息香酸ベンジル）：12.4 %（GC分析による）。

【産業上の利用可能性】

40

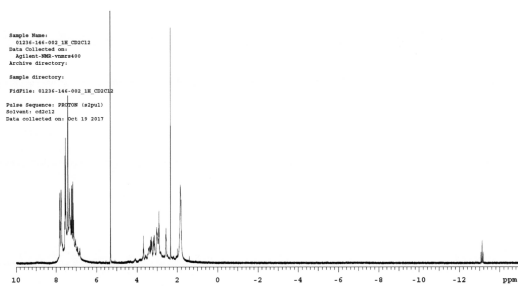
【0263】

本発明は容易に入手可能な無機化合物より簡便に調製することができる4座配位子を有する新規遷移金属錯体を提供するものであり、本発明の新規遷移金属錯体は、水素供与体存在下、ケトン類、エステル類、及びアミド類の水素化還元を触媒する。またアルコール類の酸化反応、アルコール類を炭素源とするアミン類のアルキル化反応も触媒する、これらは比較的温和な反応条件下でも触媒活性が高く、取り扱いも容易なため工業的な使用に適したものである。したがって、本発明の遷移金属錯体、及びそれを用いた反応は有機工業化学の分野において有用である。

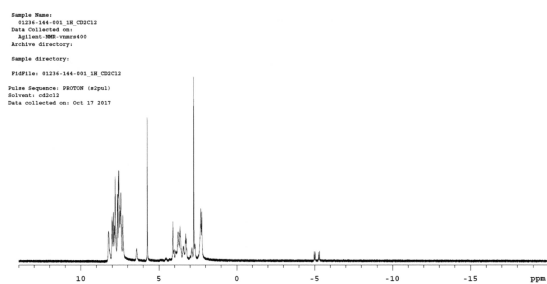
50

【図面】

【図 1】

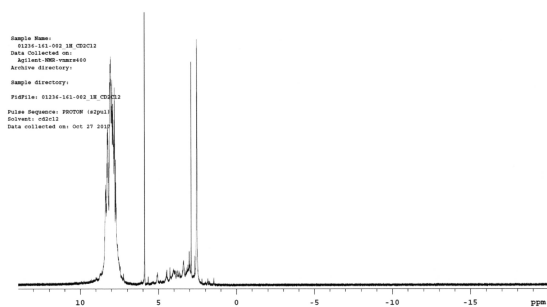


【図 2】

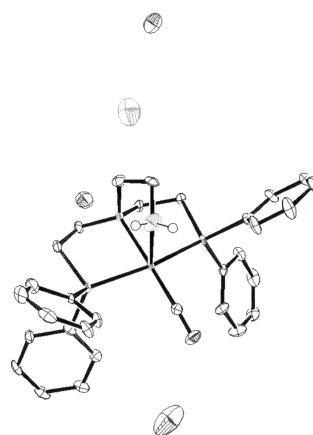


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 47/54 (2006.01)	C 0 7 C 47/54	
C 0 7 C 45/29 (2006.01)	C 0 7 C 45/29	
C 0 7 C 69/78 (2006.01)	C 0 7 C 69/78	
C 0 7 C 67/00 (2006.01)	C 0 7 C 67/00	
C 0 7 C 233/65 (2006.01)	C 0 7 C 233/65	
C 0 7 C 231/10 (2006.01)	C 0 7 C 231/10	
C 0 7 C 251/24 (2006.01)	C 0 7 C 251/24	
C 0 7 C 249/02 (2006.01)	C 0 7 C 249/02	
C 0 7 D 213/38 (2006.01)	C 0 7 D 213/38	
B 0 1 J 31/24 (2006.01)	B 0 1 J 31/24	Z
C 0 7 F 15/00 (2006.01)	C 0 7 F 15/00	A
C 0 7 F 13/00 (2006.01)	C 0 7 F 13/00	A
C 0 7 F 15/06 (2006.01)	C 0 7 F 15/06	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(56)参考文献

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 8 8 6 4 1 (U S , A 1)
 国際公開第 9 8 / 0 5 2 5 5 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 5 / 1 9 1 5 0 5 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 5 / 1 6 3 4 4 0 (W O , A 1)
 European Journal of Inorganic Chemistry, 2001年, (9), p.2233-2240
 Polyhedron, 2015年, 85, p.824-829
 Chinese Journal of Chemistry, 2007年, 25(6), p.778-783
 Angewandte Chemie, International Edition, 2005年, 44(43), p.7111-7114
 Inorganic Chemistry, 2000年, 39(6), p.1171-1179
 Inorganica Chimica Acta, 1984年, 90(1), p.41-51

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 F 9 /
 C 0 7 C 3 2 3 /
 C 0 7 C 3 3 /
 C 0 7 C 2 9 /
 C 0 7 C 4 7 /
 C 0 7 C 4 5 /
 C 0 7 C 6 9 /
 C 0 7 C 6 7 /
 C 0 7 C 2 3 3 /
 C 0 7 C 2 3 1 /
 C 0 7 C 2 5 1 /
 C 0 7 C 2 4 9 /
 C 0 7 D 2 1 3 /
 B 0 1 J 3 1 /
 C 0 7 F 1 5 /
 C 0 7 F 1 3 /
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)