

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/091445

発行日 平成21年7月2日 (2009.7.2)

(43) 国際公開日 平成19年8月16日 (2007.8.16)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
<b>C07F</b>	<b>19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F 19/00	CSP 4H048
C07F	9/54	(2006.01)	C07F 9/54	4H050
C07F	5/02	(2006.01)	C07F 5/02	F

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

出願番号	特願2007-557790 (P2007-557790)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/051431	(71) 出願人	304021831 国立大学法人 千葉大学 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
(22) 国際出願日	平成19年1月30日 (2007.1.30)	(74) 代理人	100127764 弁理士 小川 泰州
(31) 優先権主張番号	特願2006-30519 (P2006-30519)	(72) 発明者	山口 健太郎 日本国 香川県さぬき市志度1314-1
(32) 優先日	平成18年2月8日 (2006.2.8)	(72) 発明者	檀上 博史 日本国 香川県さぬき市志度1314-1
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小泉 徹 日本国 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (ホスフィン) ボロニウム塩、ビス (ホスフィン) ボロニウム塩の製造方法、この製造方法により製造されるビス (ホスフィン) ボロニウム塩

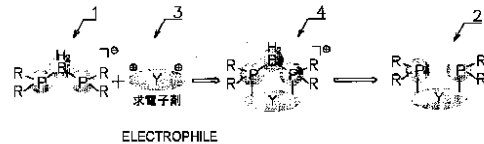
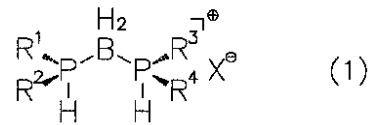
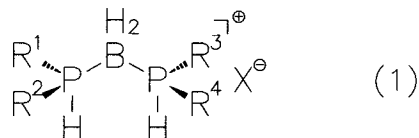
(57) 【要約】

【課題】

本発明は、主として、種々の繊維金属触媒反応に有効であるジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックなどとして利用されるビス (ホスフィン) ボロニウム塩を提供することを目的とするものであり、更に、このビス (ホスフィン) ボロニウム塩の好適な製造方法、及びこの製造方法により製造されるビス (ホスフィン) ボロニウム塩を提供することを目的とする。

【解決手段】

下記一般式 (1) に記す構造を有することを特徴とするビス (ホスフィン) ボロニウム塩。



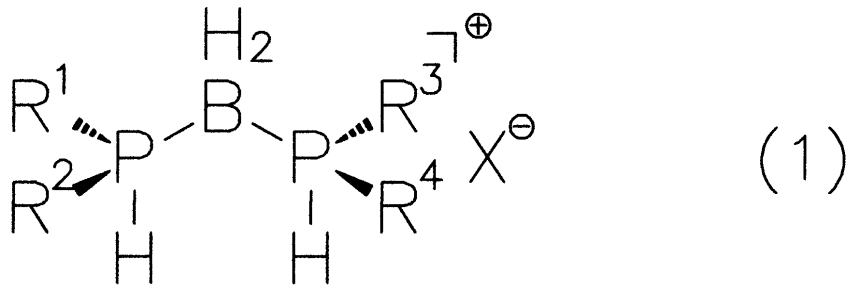
【選択図】 図2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)

## 【化 1】



10

に記す構造を有することを特徴とするビス(ホスフィン)ポロニウム塩。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のビス(ホスフィン)ポロニウム塩を製造する方法であって、この製造方法は、ホスフィン化合物をモノ置換されたボランで処理することを特長とするビス(ホスフィン)ポロニウム塩の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のビス(ホスフィン)ポロニウム塩を製造する方法であって、この製造方法は、ホスフィン化合物をホウ素原子上の水素基がモノ置換されたホスフィンボランで処理することを特徴とするビス(ホスフィン)ポロニウム塩の製造方法。

20

## 【請求項 4】

ホスフィン化合物におけるリン原子が不斉中心を有する請求項 2 又は 3 に記載のビス(ホスフィン)ポロニウム塩の製造方法。

## 【請求項 5】

ホスフィン化合物における置換基のうち少なくとも一つが、分枝構造を有するアルキル基、環状構造を有するアルキル基、又はアリール基である請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のジホスフィン化合物の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 2 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のビス(ホスフィン)ポロニウム塩の製造方法によって製造されることを特徴とするビス(ホスフィン)ポロニウム塩。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、主として、種々の遷移金属触媒反応に有効であるジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックなどとして利用されるビス(ホスフィン)ポロニウム塩、ビス(ホスフィン)ポロニウム塩の製造方法、この製造方法により製造されるビス(ホスフィン)ポロニウム塩に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

立体的に込み合った構造を有するホスフィン配位子が、クロスカップリングをはじめとする種々の遷移金属触媒反応に有効であることが報告されており、ホスフィン化合物の合成に関する研究は、現在、国内外で最も重要な課題として取り組まれている分野となっており(例えば、特許文献 1 ~ 3)、実用性の高い触媒的有機変換工程の開発に対する重要なアプローチとして興味を寄せられている。

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 253889 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 292498 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 313194 号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、近接位（特に、隣接位）に二つのホスフィノ基を配し、更に込み合った立体構造を有するジホスフィン化合物の合成については、現在に至るまで有効とされる合成方法は全くといっていいほど提案されていない。

## 【0005】

この理由は、ジホスフィン化合物の込み合った立体構造に起因するものであり、即ち、近接位に二つのホスフィノ基を段階的に導入すると、二段階目のホスフィノ基の導入において立体障害が生じ、これにより反応が著しく阻害されるのである。

10

## 【0006】

そこで、本発明者は、このような問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、二つのホスフィノ基をボロニウム架橋で結んだ構造を有するビス（ホスフィン）ボロニウム塩を開発するに至り、ジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックとしてビス（ホスフィン）ボロニウム塩を用いれば、二段階目のホスフィン導入反応が分子内反応となり比較的スムーズに反応が進行するといった知見を得たのである。

## 【0007】

又、カップリング反応後の中間生成物におけるボロニウム架橋部位は、比較的酸化されやすいホスフィノ基の保護基としても機能し、しかも、簡単な操作で容易に除去することができるとの知見も得たのである。

20

## 【0008】

更に、様々な構造のビス（ホスフィン）ボロニウム塩と求電子剤を組合せることにより、様々な構造のジホスフィン化合物を簡単に得ることもできるといった知見も得たのである。

## 【0009】

本発明は、上記知見に基づき完成されたものであり、主として、種々の遷移金属触媒反応に有効であるジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックなどとして利用されるビス（ホスフィン）ボロニウム塩を提供することを目的とするものであり、更に、このビス（ホスフィン）ボロニウム塩の好適な製造方法、及びこの製造方法により製造されるビス（ホスフィン）ボロニウム塩を提供することを目的とする。

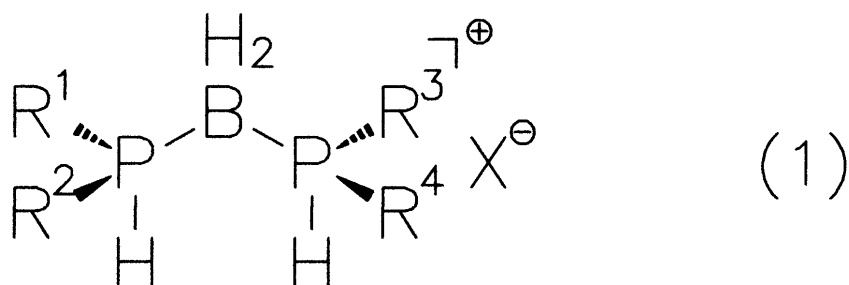
30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明のビス（ホスフィン）ボロニウム塩は、下記一般式（1）

## 【化2】



40

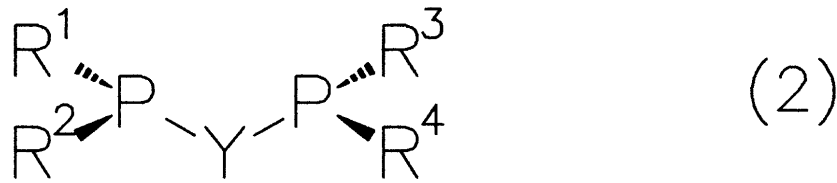
に記す構造を有する化合物であり、即ち、二つのホスフィノ基が、ボロニウム部位により架橋された構造を有する化合物であり、主として種々の遷移金属触媒反応に有効であるジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックなどとして利用されるものである。

## 【0011】

ここで、本発明のビス（ホスフィン）ボロニウム塩をビルディングブロックとして製造されるジホスフィン化合物とは、下記一般式（2）

50

## 【化3】



に記す構造を有する化合物、即ち、ある骨格部位 Y に二つのホスフィノ基が導入された構造を有する化合物である。

10

## 【0012】

即ち、ある骨格部位に二つのホスフィノ基を求核的に導入する場合、求核剤として大きな置換基を有するホスフィンボランやホスフィンオキシドを用いると、強い立体障害がおきるため反応が進行し難く、特に、ジアルキルホスフィンなどのアルキル置換された嵩高いホスフィノ基の導入については、全く反応が進行せず、その合成は極めて困難とされていた。

## 【0013】

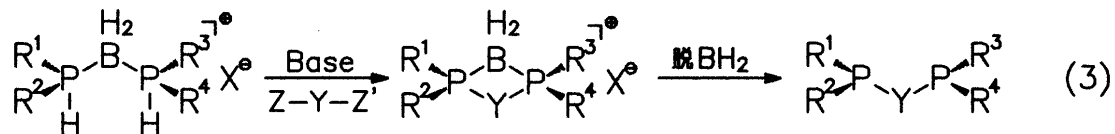
この点につき、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩をジホスフィン化合物の合成用のビルディングブロックとして用いれば、立体障害の問題は回避されるのであり、そのため、従来では合成し得なかった多くのジホスフィン合成を実現することができるのである。

20

## 【0014】

なお、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩をビルディングブロックとしたジホスフィン化合物の合成は、好ましくは塩基条件下、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩と、求電子部位を少なくとも2点有する求電子剤とのカップリング反応により中間生成物を合成した後に、脱ボロニウム剤で処理するものである(下記一般式(3)参照)。

## 【化4】



30

## 【0015】

即ち、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩中には二つのリン原子が求核部位として存在しているため、求電子部位を少なくとも2点有する求電子剤とのカップリング反応は比較的速やかに進行するのであり、又、片方のリン原子と求電子部位とのカップリングが成立した後のもう片方(2段階目)のカップリングは分子内反応となり、立体障害により反応が阻害されることを回避することができるのである。

## 【0016】

更に、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩中の二つのリン原子上の置換基の構造・種類により、製造されるジホスフィン化合物における二つのリン原子上の置換基の構造・種類が決定されるのであり、本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩中の二つのリン原子上の置換基の構造を適宜選択することにより、立体的・電子的に様々な特性を有するジホスフィン化合物を製造することができるのである。

40

## 【0017】

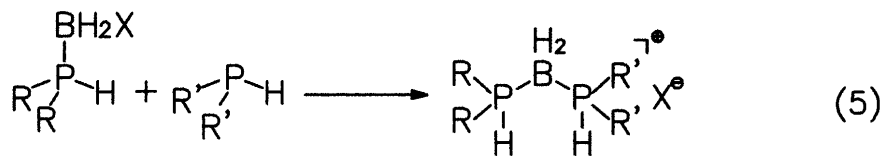
加えて、前記求電子部位を少なくとも2点有する求電子剤の構造により、製造されるジホスフィン化合物の骨格部位 Y が決定されるのであり、当該求電子剤を適宜選択することにより様々な骨格部位を有するジホスフィン化合物を製造することができるのである。

## 【0018】

50



## 【化 6】



## 【0026】

ところで、本発明のビス(ホスフィン)ポロニウム塩中のリン原子上の置換基である  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、アルキル基、アリール基、水素基及びアルコキシ基その他の所望の種類・構造の置換基を適宜選択すれば良く、特に限定されるものではないが、一般的には、アルキル基、アリール基及びアルコキシ基などが好適に選択される。

10

## 【0027】

具体的に例えば、前記アルキル基としては、最終目的物であるジホスフィンの立体的性質を様々に変換する目的から、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、*t*-ブチル基、アダマンチル基及びベンジル基などが適宜選択される。

## 【0028】

又、立体的性質に加えて電子的影響も考慮した場合には、前記アリール基としてフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、3,5-キシリル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、*p*-アニシル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基、*1*-ナフチル基、*2*-ナフチル基などの他、前記アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基及びフェノキシ基などが適宜選択される。

20

## 【0029】

もっとも、リン原子上に不斉中心を有する *P*-キラルホスフィン類を用いたロジウム触媒不斉水素化やパラジウム触媒不斉炭素-炭素結合形成反応などにおいて、高い反応性と立体選択性が得られることが確認されていることから、本発明のビス(ホスフィン)ポロニウム塩をビルディングブロックとして製造されるジホスフィン化合物についても、リン原子が不斉中心を有することが好ましい。

## 【0030】

この点につき、本発明方法においては、原料としてのホスフィン化合物として、リン原子が不斉中心を有するものを用いることにより、少なくとも一方のリン原子が不斉中心を有するビス(ホスフィン)ポロニウム塩を製造することができるのであり、このビス(ホスフィン)ポロニウム塩をビルディングブロックとして用いることにより、リン原子に不斉中心を有するジホスフィン化合物を製造することができるのである。

30

## 【0031】

又、モノホスフィンを配位子とした各種遷移金属触媒カップリング反応においては、配位子の高さ、即ち立体障害により触媒活性種が反応中に安定な二量体を形成することを防ぐために反応が速やかに進行すると考えられていることから、本発明のビス(ホスフィン)ポロニウム塩をビルディングブロックとして製造されるジホスフィン化合物についても、リン原子の置換基  $R^1 \sim R^4$  の内の少なくとも一つにつき、嵩高い構造を有するもの、例えば、*t*-ブチル基などの分枝構造を有するアルキル基や、シクロヘキシル基及びアダマンチル基などの環状構造を有するアルキル基、或いはアリール基などを選択することが好ましい。

40

## 【0032】

この点につき、本発明方法においては、原材料としてのホスフィン化合物におけるリン原子の置換基の内の少なくとも一つにつき、嵩高い構造を有するもの、例えば、*t*-ブチル基などの分枝構造を有するアルキル基や、アダマンチル基及びシクロヘキシル基などの環状構造を有するアルキル基、或いはアリール基などを有するものを選択することにより、リン原子の置換基  $R^1 \sim R^4$  の内の少なくとも一つにつき、嵩高い構造を有するビス(ホ

50

スフィン)ボロニウム塩を製造することができるのであり、このビス(ホスフィン)ボロニウム塩をビルディングブロックとして用いることにより、リン原子の置換基の内の少なくとも一つに嵩高い構造を有するジホスフィン化合物を製造することができるのである。

【0033】

そして、本発明方法によって製造されることを特徴とする本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩は、主として、ジホスフィン化合物の合成用のビルディングブロックとして用いられることにより、立体障害の問題を回避し、従来では合成し得なかった多くのジホスフィン合成を実現することができるのである。

【発明の効果】

【0034】

本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩は、前記構成を有し、簡単な合成工程で様々な構造のジホスフィン化合物を得ることができる新規な化合物である。

【0035】

即ち、ジホスフィン化合物を製造するためのビルディングブロックとして本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩を用いれば、二段階目のホスフィン導入反応が分子内反応となり比較的スムーズに反応が進行するのである。

【0036】

又、カップリング反応後の中間生成物におけるボロニウム架橋部位は、比較的酸化されやすいホスフィノ基の保護基としても機能し、しかも、フッ化物アニオンを始めとする種々の脱ボロニウム剤などで処理することにより容易に除去することができるのである。

【0037】

更に、様々な構造の本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩と求電子剤を組合せることにより、様々な構造のジホスフィン化合物を簡単に得ることもできるのである。

【0038】

本発明方法は、前記本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩を好適に製造する方法であり、対称型合成経路と非対称型合成経路の2通りの合成経路がある。

【0039】

前者の対称型合成経路は、ホスフィン化合物をホウ素原子上の水素基がモノ置換されたモノ置換ボランで処理することを特長とするものであり、立体的・電子的に様々な特徴を持つホスフィン化合物を用いることで、種々の対称型ビス(ホスフィン)ボロニウム塩を得ることができるのである。

【0040】

一方、後者の非対称型合成経路は、ホスフィン化合物をホウ素原子上の水素基がモノ置換されたホスフィンボランで処理することを特徴とするものであり、二つのリン原子が異なる置換パターンを有する種々の非対称型ビス(ホスフィン)ボロニウム塩を合成することができるのである。

【0041】

そして、本発明方法によって製造されることを特徴とする本発明のビス(ホスフィン)ボロニウム塩は、主として、ジホスフィン化合物の合成用のビルディングブロックとして用いられることにより、立体障害の問題を回避し、従来では合成し得なかった多くのジホスフィン合成を実現することができるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0043】

図1は、ホスフィンボラン(脱プロトン化体)5を用いて、ある骨格部位を有する求電子剤3に二つのホスフィノ基を求核的に導入する従来法をイラスト的に示したものであり、即ち、求核剤としてホスフィンボラン5を用いると、二段階目のホスフィノ基の導入の際に強い立体障害がおきるため反応が進行し難く、特に、ジアルキルホスフィンなどのアルキル置換された嵩高いホスフィノ基の導入については、全く反応が進行しないのである

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 4 4 】

一方、図 2 は、本発明のビス（ホスフィン）ボロニウム塩（脱プロトン化体）1 を用いて、ある骨格部位を有する求電子剤 3 に二つのホスフィノ基を求核的に導入する方法をイラスト的に示したものであり、即ち、ジホスフィン化合物 2 の合成用のビルディングブロックとして本発明のビス（ホスフィン）ボロニウム塩 1 を用いているから、二段階目のホスフィン導入反応が分子内反応となって立体障害の問題が回避されるのであり、そのため、従来では合成し得なかった多くのジホスフィン化合物 2 の合成を実現することができるのである。

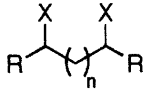
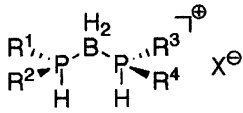
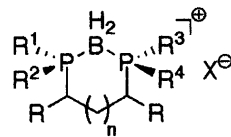
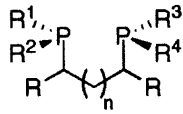
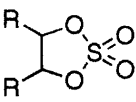
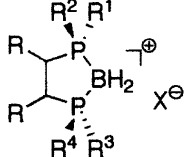
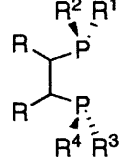
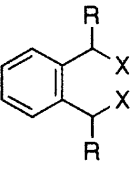
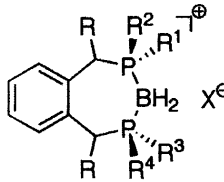
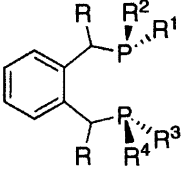
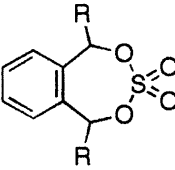
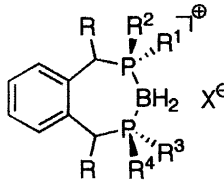
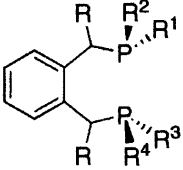
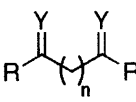
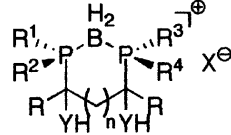
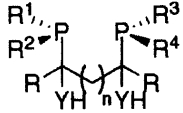
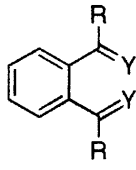
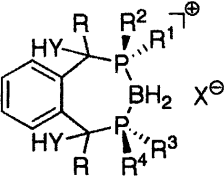
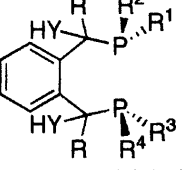
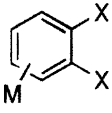
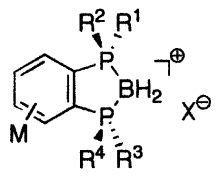
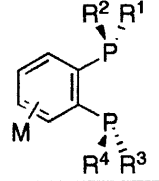
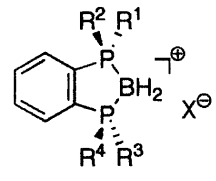
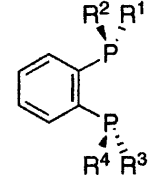
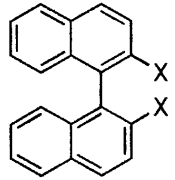
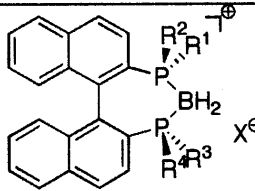
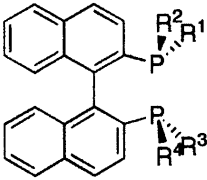
## 【 0 0 4 5 】

表 1 は、各種構造の求電子剤と本発明のビス（ホスフィン）ボロニウム塩とをカップリング反応させた場合に製造されるジホスフィン化合物の各種構造を例示列挙する表である

。



【表 1】

求電子剤	ビス(ホスフィン) ボロニウム塩	中間生成物	ジホスフィン化合物	
				
				10
				20
				20
				
				30
				40
				40
				

即ち、本発明のビス(ホスフィン)ポロニウム塩と、様々な構造の求電子剤との組合せにより、様々な構造のジホスフィン化合物を簡単に得ることができるのであり、その組合せによってジホスフィン化合物ライブラリーを構築することができるのである。

【実施例 1】

【0047】

<ヨウ化(S) (t-ブチル(メチル)ホスフィン)(ジ-t-ブチルホスフィン)ポロニウムの製造>

30 mL二口ナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム133 mg及び磁気攪拌子を入れて窒素置換し、ジエチルエーテル5 mLを加えて攪拌しながら0°Cに冷却した。

【0048】

これにジ-t-ブチルクロロホスフィン627 µLを加え、室温で1時間攪拌した後、反応液を窒素気流下、塩基性アルミナ約3 mgを通してろ過し、ジエチルエーテル約15 mLで溶出した。

【0049】

ろ液を減圧下で濃縮し、得られた残渣を、再び窒素を導入した後にジクロロメタン9 mLに溶解した。

【0050】

一方、30 mL二口ナスフラスコに(S)-t-ブチル(メチル)ホスフィンボラン300 mg、ヨウ素323 mg及び磁気攪拌子を入れて窒素置換し、ジクロロメタン5 mLを加えて溶解し、これを室温で7時間攪拌した後に、上記で調製したジ-t-ブチルホスフィンのジクロロメタン溶液を室温に加えて24時間攪拌した。

【0051】

ボラントetraヒドロフラン錯体の1.2 Mテトラヒドロフラン溶液1 mLを加え、室温で30分攪拌した後、水5 mL及びジクロロメタン7 mLを加えて激しく攪拌し、有機層と水層を分離した後、水層をジクロロメタン7 mLで二回抽出し、硫酸ナトリウムを加えて得られた有機層を脱水した。

【0052】

これをろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール=20/1 10/1)にて精製し、ヨウ化(S)-t-ブチル(メチル)ホスフィン)(ジ-t-ブチルホスフィン)ポロニウム618 mgを白色固体(収率62%)として得た。

【実施例 2】

【0053】

<臭化ビス(ジ-t-ブチルホスフィン)ポロニウムの製造>

30 mL二口ナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム229 mg及び磁気攪拌子を入れて窒素置換し、ジエチルエーテル5 mLを加えて攪拌しながら0°Cに冷却した。

【0054】

これにジ-t-ブチルクロロホスフィン1.08 mLを加え、室温で1時間攪拌した後、反応液を窒素気流下、塩基性アルミナ約3 gを通してろ過し、ジエチルエーテル約15 mLで溶出した。

【0055】

ろ液を減圧下で濃縮し、得られた残渣を、再び窒素を導入した後にジクロロメタン10 mLに溶解し、これにモノプロモボラン-メチルスルフィド錯体の1.0 Mジクロロメタン溶液2.7 mLを室温に加えて40時間攪拌した。

【0056】

これを減圧下で濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール=20/1 10/1)にて精製し、臭化ビス(ジ-t-ブチルホスフィン)ポロニウム743 mgを白色固体(収率72%)として得た。

【実施例 3】

【0057】

10

20

30

40

50

<メソ 及び (S, S) ヨウ化ビス (t ブチル (メチル) ホスフィン) ポロニウムの製造 >

50 mL 二口ナスフラスコに炭酸カリウム 3.04 g、ヨウ化 t ブチル (メチル) ホスホニウム 1.02 g 及び磁気攪拌子を入れて窒素置換し、ジクロロメタン 10 mL を加えた。

【0058】

これを室温で1時間攪拌した後、窒素気流下、塩基性アルミナ約 3 g を通してろ過し、ジクロロメタン約 15 mL で溶出した。

【0059】

一方、100 mL 二口ナスフラスコに (S) t ブチル (メチル) ホスフィンボラン 400 mg、ヨウ素 430 mg 及び磁気攪拌子を入れて窒素置換し、ジクロロメタン 5 mL を加えて溶解し、これを室温で7時間攪拌した後に、上記で調製した t ブチル (メチル) ホスフィンのジクロロメタン溶液を室温で加えて24時間攪拌した。

10

【0060】

ボランテトラヒドロフラン錯体の 1.2 M テトラヒドロフラン溶液 1.4 mL を加え、室温で30分攪拌した後、水 5 mL 及びジクロロメタン 7 mL を加えて激しく攪拌し、有機層と水層を分離した後、水層をジクロロメタン 7 mL で二回抽出し、硫酸ナトリウムを加えて得られた有機層を脱水した。

【0061】

これをろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/メタノール = 20/1 10/1) にて精製し、ヨウ化ビス (t ブチル (メチル) ホスフィン) ポロニウム 697 mg をメソ体および (S, S) 体の混合物として、白色固体 (収率 59%) として得た。

20

【0062】

これをテトラヒドロフラン 6 mL に溶解して再結晶し、メソ体 208 mg を板状結晶として、また (S, S) 体 151 mg を針状結晶として得た。

【実施例 4】

【0063】

<臭化ビス (ジフェニルホスフィン) ポロニウムの製造 >

30 mL 二口ナスフラスコに、ジフェニルホスフィンの 10 重量%ヘキサン溶液 20 mL 及び磁気攪拌子を入れ、減圧下で濃縮し、窒素を導入した後、得られた残渣をジクロロメタン 5 mL にて溶解した。

30

【0064】

これにモノプロモボラン メチルスルフィド錯体の 1.0 M ジクロロメタン溶液 3.5 mL を室温で加えて35時間攪拌した。

【0065】

更に、これを減圧下で濃縮し、得られた残渣をテトラヒドロフランで洗いこむことにより、臭化ビス (ジフェニルホスフィン) ポロニウム 1.0 g を白色固体 (収率 65%) として得た。

【図面の簡単な説明】

40

【0066】

【図 1】図 1 は、ホスフィンボランを用いて、ある骨格部位に二つのホスフィノ基を求核的に導入する状態を示す模式図である。

【図 2】図 2 は、本発明のビス (ホスフィン) ポロニウム塩を用いて、ある骨格部位に二つのホスフィノ基を求核的に導入する状態を示す模式図である。

【符号の説明】

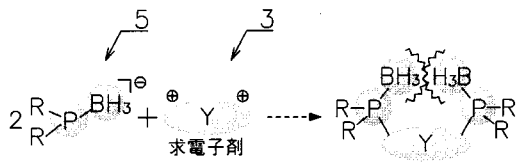
【0067】

- 1 ビス (ホスフィン) ポロニウム塩
- 2 ジホスフィン化合物
- 3 求電子剤

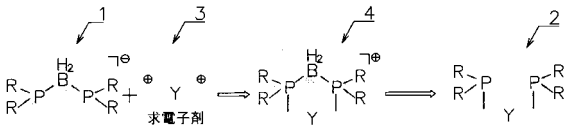
50

- 4 中間生成物
- 5 ホスフィンボラン

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/051431
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07F19/00(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F19/00, C07F5/02, C07F9/54  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Yoshikazu YAMAMOTO et al., Facile Synthesis of Highly Congested 1, 2-Diphosphinobenzenes from Bis(phosphine)boronium Salts, Organic Letters, 2006, Vol.8, No.26, P.6103-6106P.6104, Scheme 2.	1-6
A	Yasuro KAWANO et al., BH Bond Activation of Trimethylphosphineborane by TransitionMetal Complexes:Synthesis of Metal Complexes Bearing NonsubstitutedBoryl-Trimethylphosphine, Cp*M(CO) <sub>3</sub> (BH <sub>2</sub> ·PMe <sub>3</sub> ) (M = Mo, W), Journal of the American Chemical Society, 1999, Vol.121, No.50, P.11744-11750P.11746, right column, BH <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PPhMe <sub>2</sub> )I, synthesis	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 April, 2007 (16.04.07)		Date of mailing of the international search report 01 May, 2007 (01.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. BA-ISA et al., Desorption ionization mass spectrometry. Secondary ion mass spectra of phosphonium salts, Tetrahedron, 1983, Vol.39, No.4, P.591-597P.595, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P-BH <sub>2</sub> -P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , salt	1-6
A	Hubert SCHMIDBAUR et al., Hydrotris(phosphonio) borate dications, Angewandte Chemie, 1988, Vol.100, No.8, P.1135-1138P.1136, compounds 5a-5b	1-6
A	JP 2002-338586 A (Warnar-Lambert Co.), 27 November, 2002 (27.11.02), Par. Nos. [0063] to [0064] & US 2002/0143214 A1 & US 2003/0073868 A1 & US 2004/0138487 A1 & US 2005/0124830 A1 & EP 1243591 A2 & CA 2377069 A1	1-6
A	JP 2004-331540 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/051431									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F19/00(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F19/00, C07F5/02, C07F9/54											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN) REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
P, X	Yoshikazu YAMAMOTO et al., Facile Synthesis of Highly Congested 1,2-Diphosphinobenzenes from Bis(phosphine)boronium Salts, Organic Letters, 2006, Vol. 8, No. 26, P. 6103-6106 P. 6104, Scheme 2.	1-6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 16.04.2007		国際調査報告の発送日 01.05.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9045								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/051431
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Yasuro KAWANO et al., BH Bond Activation of Trimethylphosphineborane by Transition Metal Complexes: Synthesis of Metal Complexes Bearing Nonsubstituted Boryl-Trimethylphosphine, Cp <sup>*</sup> M(CO) <sub>3</sub> (BH <sub>2</sub> ·PMe <sub>3</sub> ) (M = Mo, W), Journal of the American Chemical Society, 1999, Vol.121, No.50, P. 11744-11750 P. 11746, 右欄, [BH <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PPhMe <sub>2</sub> )]I の合成	1-6
A	A. BA-ISA et al., Desorption ionization mass spectrometry. Secondary ion mass spectra of phosphonium salts, Tetrahedron, 1983, Vol.39, No.4, P.591-597 P. 595, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P-BH <sub>2</sub> -P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 塩	1-6
A	Hubert SCHMIDBAUR et al., Hydrotris(phosphonio)borate dications, Angewandte Chemie, 1988, Vol.100, No.8, P.1135-1138 P. 1136, 化合物 5a-5b	1-6
A	JP 2002-338586 A (ワナーテンハート・カンパニー) 2002.11.27, [0063]-[0064] & US 2002/0143214 A1 & US 2003/0073868 A1 & US 2004/0138487 A1 & US 2005/0124830 A1 & EP 1243591 A2 & CA 2377069 A1	1-6
A	JP 2004-331540 A (日本曹達株式会社) 2004.11.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 今本 恒雄

日本国 千葉県千葉市稲毛区弥生町1 - 3 3

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA02 BB12 BB14 BB15 BB25 BB31 BB61 BE12 BE53

4H050 AA01 AA02 BB12 BB14 BB15 BB25 BB31 BB61 BE12 BE22

BE53 WA11 WA15 WA22 WA29

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。