

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-73802

(P2009-73802A)

(43) 公開日 平成21年4月9日(2009.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 51/16 (2006.01)</b>	C07C 51/16 CSP	4C055
<b>C07C 55/14 (2006.01)</b>	C07C 55/14	4H006
<b>C07C 55/02 (2006.01)</b>	C07C 55/02	4H039
<b>C07C 53/122 (2006.01)</b>	C07C 53/122	4H050
<b>C07C 303/22 (2006.01)</b>	C07C 303/22	

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-274439 (P2007-274439)	(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
(22) 出願日	平成19年9月24日 (2007.9.24)	(74) 代理人	100109265 弁理士 小池 誠
		(72) 発明者	小島 隆彦 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻
		(72) 発明者	福住 俊一 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻
		(72) 発明者	平井 雄一郎 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻

最終頁に続く

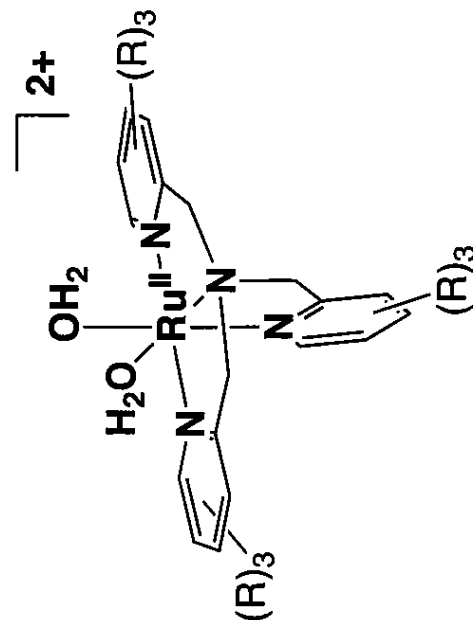
(54) 【発明の名称】 ルテニウム錯体による有機系基質の触媒的酸素化反応

(57) 【要約】

【課題】 水を酸素源とする有機系基質の触媒的酸素化反応を開発すること

【解決手段】 水溶液中で、ビスアクアトリス〔(2-ピリジルメチル)アミンルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)、及び、酸化剤を用いて、有機系基質を酸素化させる、有機系基質の酸素化方法。酸化剤は、例えば、 $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ イオン、 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 、又は、 $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ビスアクアトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)

## 【請求項 2】

水溶液中(ただし、5重量%以下の水溶性有機溶媒が含まれていてもよい。)で、  
ビスアクアトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)、及び、

セリウム(IV)が中心金属であるセリウム錯体、 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 、(ただし、bpyは、置換されていてもよい2,2'-ビピリジンであり、ビピリジン配位子中の何れのピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)又は、 $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ (ただし、bpyは、前記の意味である。)を用いて、

有機系基質を酸素化させることを特徴とする、有機系基質の酸素化方法。

## 【請求項 3】

有機系基質が、

1~3個の置換基で置換されていてもよい $C_4 \sim C_{10}$ 不飽和炭素環、

1~3個の置換基で置換されていてもよいベンゼン、又は、

フェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい炭素数2~8の第1級アルコールである請求項2に記載の有機系基質の酸素化方法。

## 【請求項 4】

有機系基質が、

$C_4 \sim C_8$ シクロアルケンであって、酸素化されて得られる化合物がジカルボン酸であり、

1~3個の置換基で置換されているベンゼン誘導体であって、酸素化されて得られる化合物がアルデヒド又はケトンで置換されているベンゼン誘導体であり、

フェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい炭素数3~6の第1級アルコールであって、酸素化されて得られる化合物がカルボン酸である

請求項2に記載の有機系基質の酸素化方法。

## 【請求項 5】

セリウム錯体が $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ である有機系基質の酸素化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ルテニウム錯体を触媒として用いる有機系基質の酸素化反応に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

過酸化水素あるいは過酸のような活性酸素を酸素源として、有機系基質の触媒的酸化反応が研究されていた。例えば、相間移動触媒存在下、金属オキソ酸を別個の触媒として、過酸化水素を酸化剤として、シクロヘキセンをアジピン酸に酸化する反応が報告されている(非特許文献1)。

## 【0003】

そこで、過酸化水素などではなく、水を酸素源として、水溶液中で金属-オキソ錯体が酸化活性種となって、炭化水素及びアルコール類の触媒的酸化反応を進行させることが検討された。具体的には、金属ポルフィリン類を用いた有機系基質の酸素化反応が研究された(非特許文献2)。しかし、高原子価金属オキソポルフィリンを使用する有機系基質の触媒的酸素化反応は、これまで活性酸素種(例えば、 $PhIO$ 、過酸化水素、および過酸)を使用する酸素化に限られており、これらの酸素化反応は、高原子価金属オキソ種を生

10

20

30

40

50

成することを必要とする。

【0004】

また、水を酸素源としたマンガンポルフィリンによる有機系基質の触媒的酸素化反応も公開されている（特許文献1）。生体内では酸素分子を還元的に活性化することにより、チトクロムP450酵素を用いて有機系基質の酸素化が行われている。この酵素反応活性は、高原子価金属ポルフィリン錯体であることがわかっている。この高原子価金属ポルフィリンオキソ錯体は金属ポルフィリンと過酸化水素あるいは過酸のような活性酸素との反応で得られることもわかっている。

【特許文献1】特開2005-255602（P2005-255602A）

【非特許文献1】Science 1988, 281, 1646

10

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 6269-6273

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、水を酸素源とする有機系基質の触媒的酸素化反応を開発することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、一電子酸化剤である $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ イオン錯塩を用い、電子移動反応によりルテニウム-オキソ錯体を生成させ、有機系基質の酸素化反応が進行することを見出した。水が酸素源となり高選択的にカルボニル化合物が生成することを見いだした。

20

【0007】

本発明によれば、以下の物質及び方法が提供される。

(1) ビスアクトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩。ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。

【0008】

(2) 水溶液中(ただし、5重量%以下の水溶性有機溶媒が含まれていてもよい。)で、ビスアクトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)、及び、セリウム(IV)が中心金属であるセリウム錯体、 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 、(ただし、bpyは、置換されていてもよい2,2'-ピピリジンであり、ピピリジン配位子中の何れのピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)又は、 $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ (ただし、bpyは、前記の意味である。)を用いて、有機系基質を酸素化させることを特徴とする、有機系基質の酸素化方法。

30

【0009】

(3) 有機系基質が、

1~3個の置換基で置換されていてもよい $C_4 \sim C_{10}$ 不飽和炭素環、

1~3個の置換基で置換されていてもよいベンゼン、又は、

炭素数2~8の第1級アルコール

である(2)に記載の有機系基質の酸素化方法。

40

【0010】

(4) 有機系基質が、

$C_4 \sim C_8$ シクロアルケンであって、酸素化されて得られる化合物がジカルボン酸であり、

1~3個の置換基で置換されているベンゼン誘導体であって、酸素化されて得られる化合物がアルデヒド又はケトンで置換されているベンゼン誘導体であり、

炭素数3~6の第1級アルコールであって、酸素化されて得られる化合物がカルボン酸

50

である

(2)に記載の有機系基質の酸素化方法。

(5)セリウム錯体が  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$  である有機系基質の酸素化方法。

【0011】

(6) 水溶液中(ただし、5重量%以下の水溶性有機溶媒が含まれていてもよい。)で、ビスアクトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)、及び、飽和カロメル電極に対する酸化還元電位(SCE)が0.75~1.2Vである一電子酸化剤であって、pH0~2.5で安定である一電子酸化剤を用いて、pH0~2.5の条件で、有機系基質を酸素化させることを特徴とする、有機系基質の酸素化方法。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]の電位(SCE)は1.0Vであり、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>(ただし、bpyは、2,2'-ビピリジンである)の電位(SCE)は1.1Vであり、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>(ただし、bpyは、2,2'-ビピリジンである)の電位(SCE)は0.81Vである。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、これまで酸素源として用いられてきた過酸化水素あるいは過酸のような活性酸素の代わりに安価かつ安全な水を用いて有機系基質の触媒的酸素化ができるようになった。本発明は、従来技術に比べてコストおよび安全性の面ではるかに優れている。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の好ましい実施態様においては、水溶液中、ルテニウム錯体を触媒として一電子酸化剤による有機系基質の酸素化を行なう。生成物はMSおよび<sup>1</sup>H-NMRにより同定することができ、カルボニル化合物を効率良く得ることができる。本発明の方法における酸素化反応では水が酸素源として進行している。このことは、重水、即ち、D<sub>2</sub>Oを用い、生成物にDで標識された生成物をMSで確認した。一電子酸化剤としては、セリウム(IV)が中心金属であるセリウム錯体、例えば、 $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ 、 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ (ただし、bpyは、置換されていてもよい2,2'-ビピリジンであり、ビピリジン配位子中の何れのピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)又は、 $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ が用いられる。

30

【0014】

本発明の実施態様において、ルテニウム錯体として、ビスアクトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)を用いた。

【0015】

図1に、このルテニウム錯体の化学構造式を示す。式中、Rは、同一又は異なって、1から3の置換基である。これらの置換基は、メタ又はパラ位に位置する。置換基は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシ、C<sub>1-6</sub>アルキル、C<sub>2-6</sub>アルケニル、C<sub>2-6</sub>アルキニル、C<sub>1-10</sub>アルコキシ、-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>(R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル、C<sub>2-6</sub>アルケニル、C<sub>2-6</sub>アルキニルである)、-S(O)<sub>m</sub>C<sub>1-6</sub>アルキル(ここでmは0~2から選択される整数である)、C<sub>1-6</sub>アルキルカルボニル、C<sub>2-6</sub>アルケニルカルボニル、C<sub>2-6</sub>アルキニルカルボニル、C<sub>1-6</sub>アルコキシカルボニルから選択される。これらの置換基の炭化水素部分(hydrocarbon moiety)の炭素原子は、1以上のハロゲン原子またはヒドロキシにより置換されていてもよい。

40

【0016】

50

図2に、上記ルテニウム錯体の合成方法を示す。二核錯体は、*Inorg. Chem.* 1998、37、4076に合成方法が記載されている。二核錯体は、溶媒中でその溶媒に溶解する銀塩を反応させる。溶媒は、典型的には、水であるが、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を用いてもよい。例えば、水が90重量%以上であり、水溶性有機溶媒が10重量%以下である。水溶性銀塩としては、例えば、 $\text{AgPF}_6$ 、 $\text{AgClO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ などが挙げられる。この反応は、典型的には、リフラックスさせて進行させる。例えば、70~120℃で反応させる。反応が終了後に、水に不溶性の $\text{AgCl}$ が沈殿する。

【0017】

図3に、上記ルテニウム錯体であって、Rが全て水素原子である場合の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【0018】

ルテニウム錯体を触媒として一電子酸化剤であるセリウム(IV)が中心金属であるセリウム錯体、例えば、 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ による有機系基質の酸化を行なう。この反応において、触媒活性種は、図4に示される錯体と考えられる。この触媒活性種では、二つのアクア配位子の一方がオキソ配位子に変換されている。

【0019】

また、セリウム錯体でなくても、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (ただし、 $\text{bpy}$ は、置換されていてもよい2,2'-ピリジンであり、ピリジン配位子中の何れのピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)又は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ であっても、同様に反応が進行する。

【0020】

ピリジル基の置換基は、3位、4位又は5位に位置することが好ましい。置換基は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシ、 $\text{C}_{1-6}$ アルキル、 $\text{C}_{2-6}$ アルケニル、 $\text{C}_{2-6}$ アルキニル、 $\text{C}_{1-10}$ アルコキシ、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ( $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異なって、水素原子、 $\text{C}_{1-6}$ アルキル、 $\text{C}_{2-6}$ アルケニル、 $\text{C}_{2-6}$ アルキニルである)、 $-\text{S}(\text{O})_m\text{C}_{1-6}$ アルキル(ここで $m$ は0~2から選択される整数である)、 $\text{C}_{1-6}$ アルキルカルボニル、 $\text{C}_{2-6}$ アルケニルカルボニル、 $\text{C}_{2-6}$ アルキニルカルボニル、 $\text{C}_{1-6}$ アルコキシカルボニルから選択される。これらの置換基の炭化水素部分(hydrocarbon moiety)の炭素原子は、1以上のハロゲン原子またはヒドロキシにより置換されていてもよい。

【0021】

本発明の一実施態様において、水溶液中で、ビスアクアトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩(ただし、各々の(2-ピリジルメチル)アミン配位子中の2-ピリジル基は、同一又は異なって、1から3の置換基で置換されていてもよい。)及びセリウム(IV)が中心金属であるセリウム錯体を用いて、有機系基質を酸化させる。

【0022】

水溶液には、微量の水溶性有機溶媒が含まれていてもよいが、典型的には、有機溶媒が含まれていないことが好ましい。有機溶媒が含まれていない方が、環境に優しいからである。

【0023】

10~120℃で反応させることが好ましく、10~80℃で反応させることが更に好ましい。圧力は、約1気圧であることが好ましい。ただし、0.1~10気圧で反応させてもよい。本発明は、室温でも反応が進行することが特徴である。

【0024】

1マイクロモルのビスアクアトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯塩、即ち、ルテニウム触媒に対して、例えば、10マイクロモル~1モルの基質を用いることができ、100マイクロモル~0.1モルの基質を用いることもできる。

【0025】

1ミリモルの基質に対して、2ミリモル~3ミリモルの一電子酸化剤を用いることがで

10

20

30

40

50

き、2ミリモル～2.5ミリモルの一電子酸化剤を用いることができる。また、ルテニウム触媒に対して、モルを基準として、4～1000倍の一電子酸化剤を用いることができ、100倍以上の有機系基質を用いることができ、1000倍以上の有機系基質を用いることもできる。

#### 【0026】

有機系基質は、1～3個の置換基で置換されていてもよい $C_4 \sim C_{10}$ 不飽和炭素環であってもよく、例えば、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルケンが酸素化され、ジカルボン酸が得られる。置換基は、例えば、 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基である。置換基は、二重結合のアルファ位以外に位置することが好ましい。アルファ位に置換基が位置するときには、触媒の活性中心、即ち、ルテニウム金属に基質が接近しづらくなり、触媒反応を阻害するからである。

10

#### 【0027】

有機系基質は、1～3個の置換基で置換されていてもよいベンゼンであり、例えば、1～3個の置換基で置換されているベンゼン誘導体が酸素化され、アルデヒド又はケトンで置換されているベンゼン誘導体得られる。特に、パラ位が、例えば、 $-SO_3M_1$  ( $M_1$ は、Na, Kなどのアルカリ金属を意味する。)で置換されていてもよい。

#### 【0028】

有機系基質は、フェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい炭素数2～8の第1級アルコールであり、フェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい炭素数3～6の第1級アルコールが酸素化され、対応するカルボン酸が得られる。

20

#### 【実施例】

#### 【0029】

##### 実施例1

$[RuCl(TPA)]_2(PF_6)_2$  (式中、TPAは、2-ピリジルメチルアミンを意味する)、即ち、クロロトリス[(2-ピリジルメチル)アミン]ルテニウム(II)錯体は、コジマ等、Inorg. Chem. 1998, 37, 4076に記載されている方法で合成した。

$[RuCl(TPA)]_2(PF_6)_2$ を水溶液中で、6時間、リフラックスさせ、 $[Ru(TPA)(OH_2)_2]_2(PF_6)_2$ を得た(収率59%)。生成物は $^1H-NMR$ 、吸収スペクトル、元素分析を用いて同定を行った。

30

#### 【0030】

元素分析計算値：C, 29.32; H, 2.96; N, 7.72。実測値：C, 29.40; H, 3.29; N, 7.62。

#### 【0031】

##### 実施例2

##### 実施例2-1

水又は重水3ml、有機系基質としてシクロヘキセン( $0.5\text{mmol}$ 、 $1.7 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ (本明細書では、適宜、CANという)( $1\text{mmol}$ 、 $3.3 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $[Ru(TPA)(OH_2)_2](PF_6)_2$ ( $5\mu\text{mol}$ 、 $1.7 \times 10^{-3}\text{M}$ )を室温にて、1時間、攪拌した。ヘキサン二酸、即ち、アジピン酸が得られた。

40

#### 【0032】

あるいは、水又は重水、有機系基質としてシクロヘキセン( $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ( $9.0 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $[Ru(TPA)(OH_2)_2](PF_6)_2$ ( $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ )を室温にて、1時間、攪拌した。アジピン酸が得られた。

#### 【0033】

##### 実施例2-2

水又は重水、有機系基質としてシクロオクテン( $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ( $9.0 \times 10^{-1}\text{M}$ )、 $[Ru(TPA)(OH_2)_2](PF_6)_2$ ( $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ )を60にて、4.5時間攪拌し、オクタン二酸が得られ

50

た。

【0034】

実施例 2 - 3

水又は重水、有機系基質としてビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  ( $8.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を室温にて、1時間、攪拌した。パラスルフォナトベンズアルデヒドが得られた。

【0035】

実施例 2 - 4

水又は重水、有機系基質としてヒドロキシメチルベンゼン ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  ( $3.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を室温にて、1時間、攪拌した。パラスルフォナトベンズアルデヒドが得られた。

10

【0036】

実施例 2 - 5

水又は重水、有機系基質として1-プロパノール ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  ( $6.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を室温にて、1時間、攪拌した。プロピオン酸が得られた。

【0037】

実施例 2 - 6

水又は重水、有機系基質として、パラスルフォナトエチルベンゼン、即ち、エチルベンゼンスルホン酸ナトリウム ( $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  ( $6.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、 $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を室温にて、1時間、攪拌した。パラスルフォナトアセトフェノンが得られた。

20

【0038】

【表1】

【0039】

実施例 3

ルテニウム触媒の耐久性について、実験した。 $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ )、シクロヘキセン ( $0.1 \text{ M}$ )、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  ( $1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) の水溶液を室温にて攪拌した。115分経過後、及び、165分経過後、 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  を初期と同量、添加した。

30

【0040】

実施例 4

$(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  の代わりに、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (ただし、bpyは、2,2'-ピピリジンである) を用いた。ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムが酸素化され、パラスルフォナトベンズアルデヒドが得られた (収率100%)。

【0041】

実施例 5

$(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  の代わりに、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (ただし、bpyは、2,2'-ピピリジンである) を用いた。パラスルフォナトエチルベンゼン、即ち、エチルベンゼンスルホン酸ナトリウムが酸素化され、パラスルフォナトアセトフェノンが得られた。

40

【産業上の利用可能性】

【0042】

上述したとおり、本発明の酸素化反応は、水を電子源とする全く新しいタイプの酸素化反応であり、同位体の導入も容易になり、応用価値が非常に高いものである。

【0043】

以上のように、本発明の好ましい実施形態を用いて本発明を例示してきたが、本発明は

50

、この実施形態に限定して解釈されるべきものではない。本発明は、特許請求の範囲によってのみその範囲が解釈されるべきであることが理解される。当業者は、本発明の具体的な好ましい実施形態の記載から、本発明の記載および技術常識に基づいて等価な範囲を実施することができることが理解される。本明細書において引用した特許、特許出願および文献は、その内容自体が具体的に本明細書に記載されているのと同様にその内容が本明細書に対する参考として援用されるべきであることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】 ビスアクアトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(II)錯塩(Rは、同一又は異なって、置換基である)の化学構造式である。

10

【図2】 ビスアクアトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(II)錯塩の合成方法である。

【図3】 上記ルテニウム錯塩であって、Rが全て水素原子であり、かつ、対イオンがPF<sub>6</sub>である場合のCD<sub>3</sub>CN中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

【図4】 アクアオキソトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(IV)錯体(Rは、同一又は異なって、置換基である)の化学構造式である。

【図5】 脂肪族C-H結合の酸素化、D<sub>2</sub>O中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルなどである。

【図6】 一級アルコールの酸素化、D<sub>2</sub>O中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルなどである。

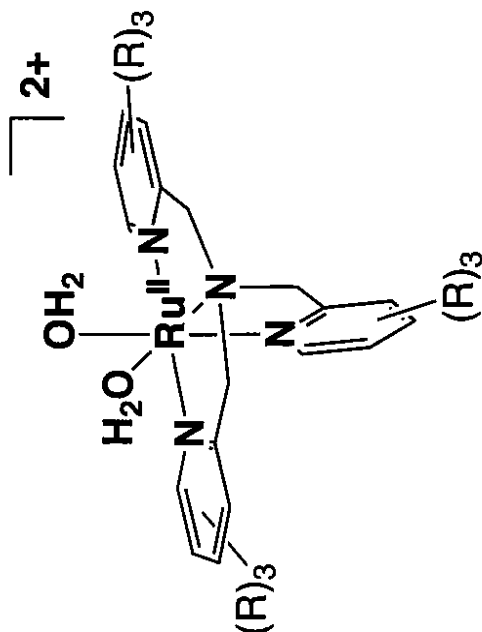
【図7】 ルテニウム触媒の耐久性についてのグラフである。

【図8】 アクアオキソトリス〔(2-ピリジルメチル)アミン〕ルテニウム(IV)錯体(Rは、同一又は異なって、置換基である)の共鳴ラマンスペクトルである。

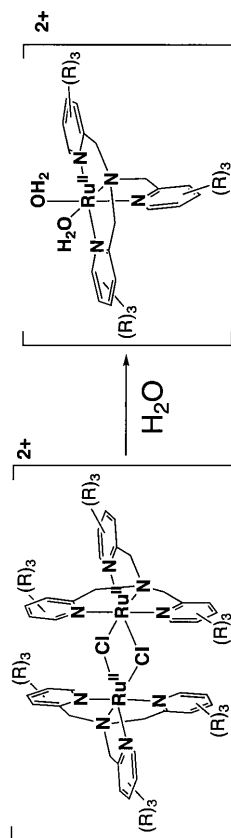
20

【図9】 pHと飽和カロメル電極に対する酸化還元電位(SCE)との関係を示すグラフである。

【図1】

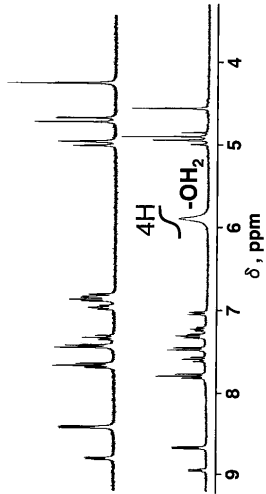


【図2】

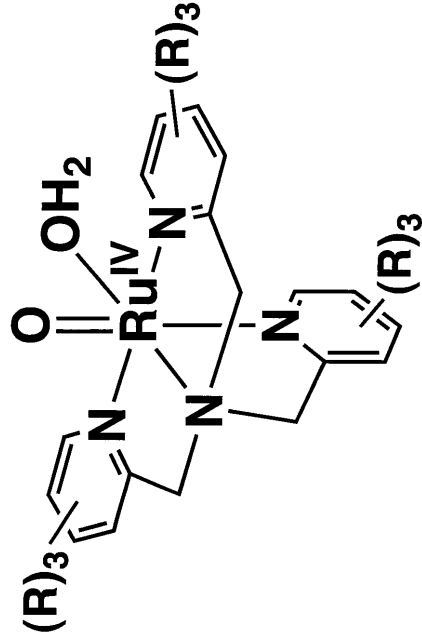




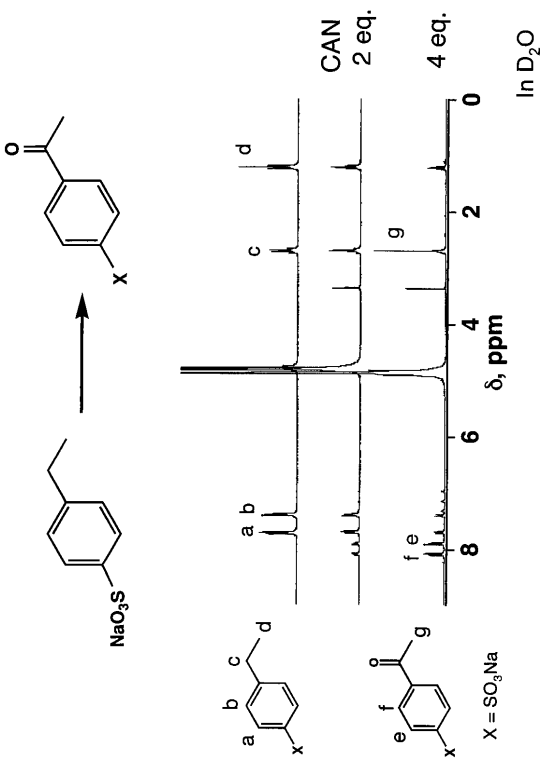
【 図 3 】



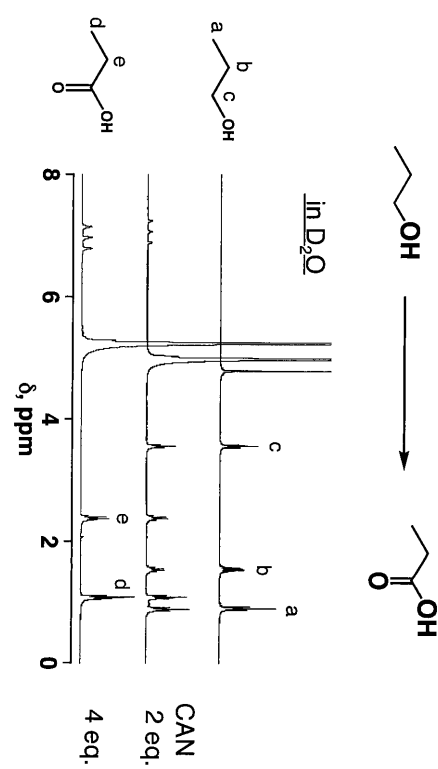
【 図 4 】



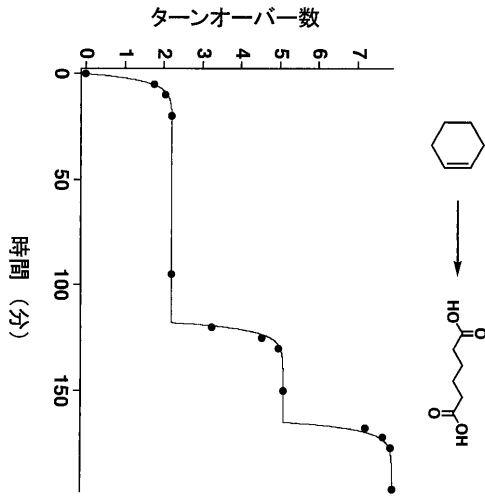
【 図 5 】



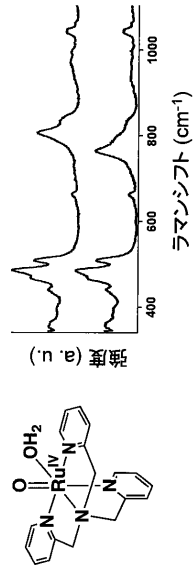
【 図 6 】



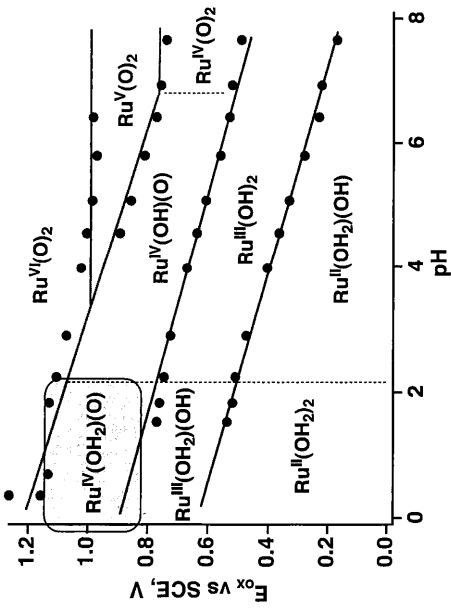
【図7】



【図8】



【図9】



【表1】

基質	生成物	転化率 (%)	TON
2-1	<chem>C1=CCCCC1</chem>	74	74
2-2	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	68	68
2-3	<chem>C1=CC=C(C=C1)C=C</chem>	100	253
2-4	<chem>C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	63	63
2-5	<chem>CCC(O)C</chem>	100	164
2-6	<chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C</chem>	89	89

X = SO<sub>2</sub>Na

【手続補正書】

【提出日】平成20年2月14日(2008.2.14)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書


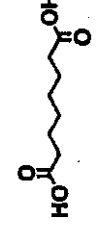
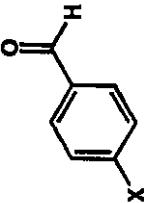
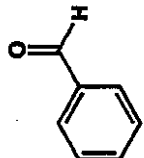
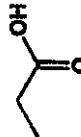
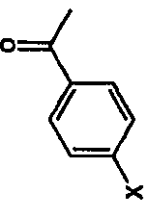
【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

【表1】

基質	生成物	転化率 (%)	TON
2-1		74	74
2-2		68	68
2-3		100	253
2-4		63	63
2-5		100	164
2-6		89	89

X = SO<sub>3</sub>Na

【手続補正3】

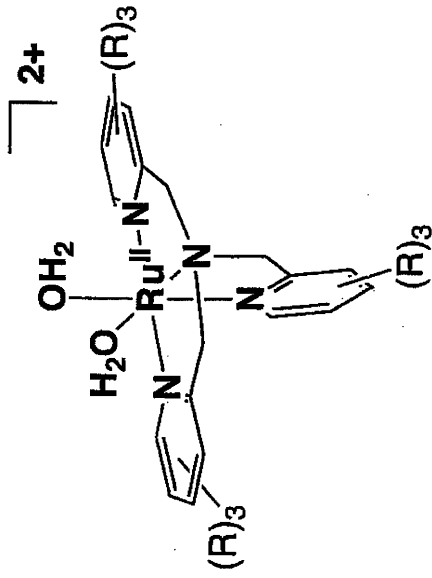
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

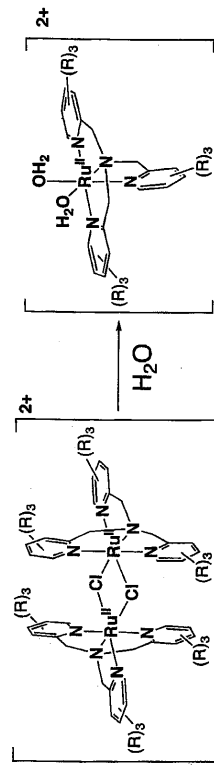
【補正方法】変更

【補正の内容】

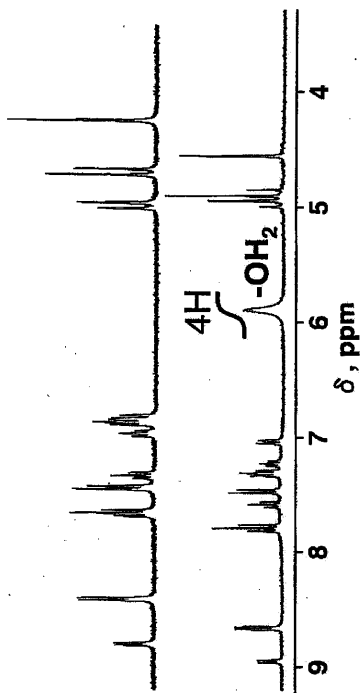
【 図 1 】



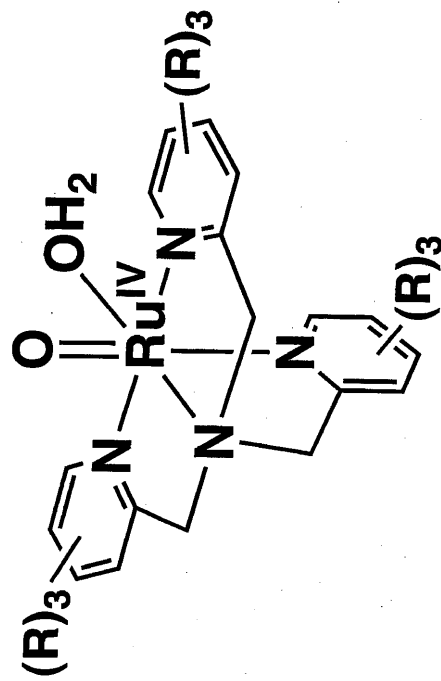
【 図 2 】



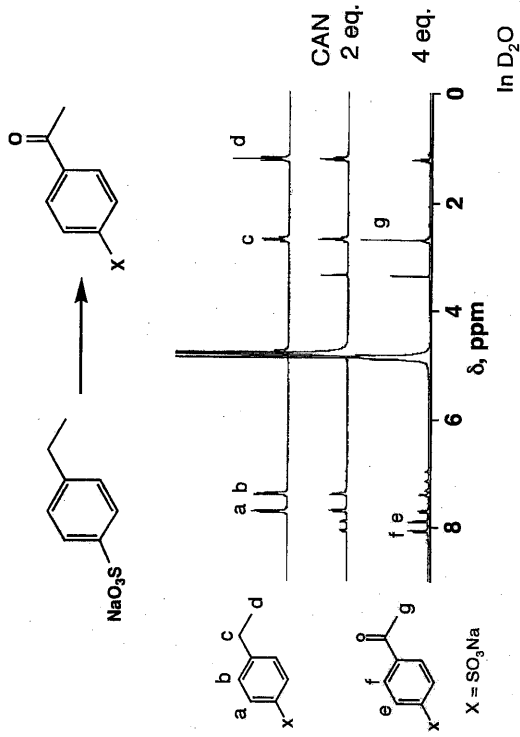
【 図 3 】



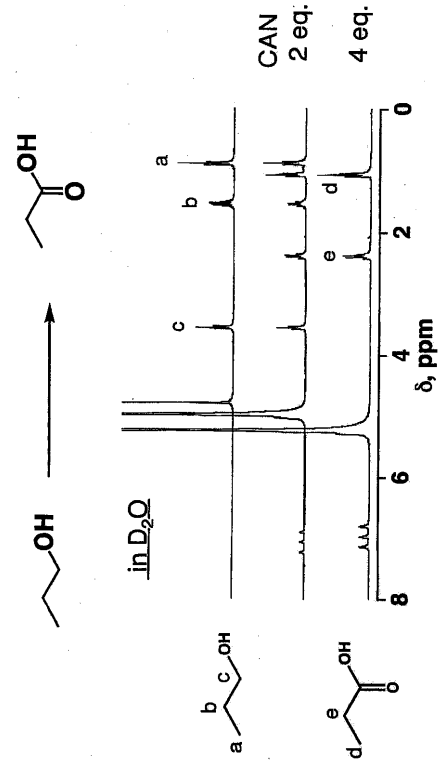
【 図 4 】



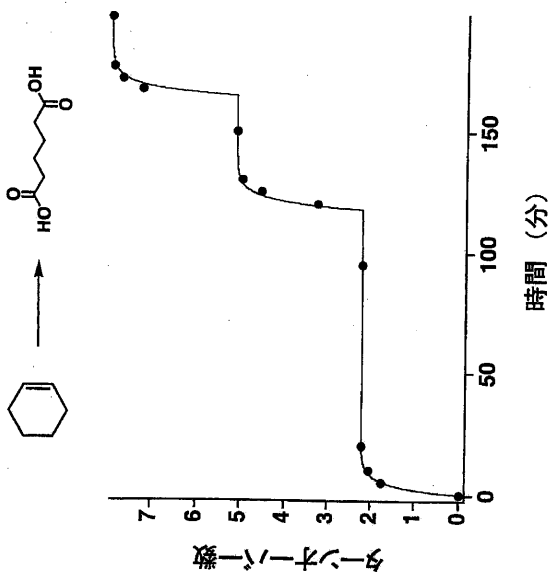
【 図 5 】



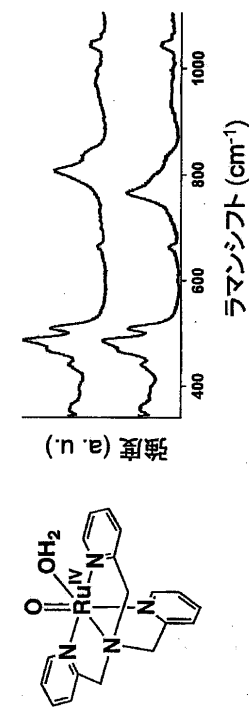
【 図 6 】



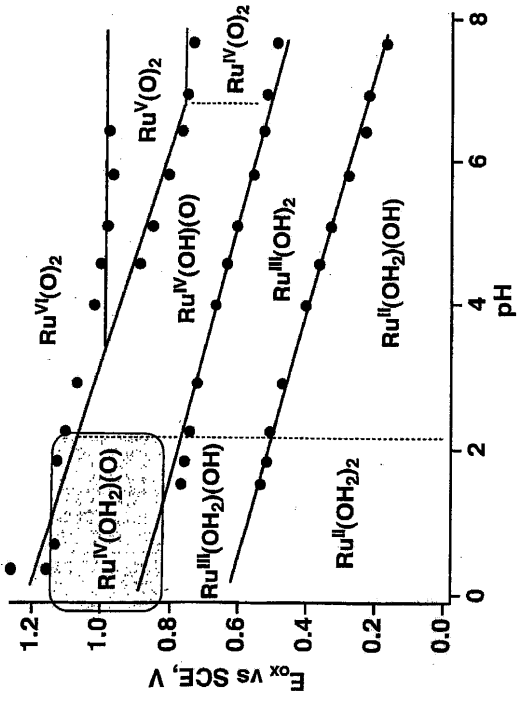
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 C 309/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	309/44	
<b>C 0 7 D 213/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	213/36	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
C 0 7 F 15/00	(2006.01)	C 0 7 F	15/00	A

F ターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA06 BA27 BB02 BB10 CA01 DA01 EA02 GA02  
 4H006 AA02 AC44 AC46 BA08 BA23 BA39 BA47 BB31 BC10 BE60  
 4H039 CA62 CA65 CC30 CC40  
 4H050 AA01 AA03 AB40 WB14 WB21