

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5732678号
(P5732678)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015.4.24)

(51) Int.Cl.

F I

BO1J 31/22	(2006.01)	BO1J 31/22	Z
BO1J 31/24	(2006.01)	BO1J 31/24	Z
CO7C 231/06	(2006.01)	CO7C 231/06	
CO7C 233/09	(2006.01)	CO7C 233/09	B
CO7C 233/65	(2006.01)	CO7C 233/65	

請求項の数 14 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-527726 (P2012-527726)
 (86) (22) 出願日 平成23年7月29日(2011.7.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/067531
 (87) 国際公開番号 W02012/017966
 (87) 国際公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)
 審査請求日 平成26年7月14日(2014.7.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-174025 (P2010-174025)
 (32) 優先日 平成22年8月2日(2010.8.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 504147243
 国立大学法人 岡山大学
 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (72) 発明者 押木 俊之
 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号
 国立大学法人岡山大学 大学院自然科学研
 究科内
 (72) 発明者 村中 誠
 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号
 国立大学法人岡山大学 大学院自然科学研
 究科内

審査官 爾見 武志

最終頁に続く

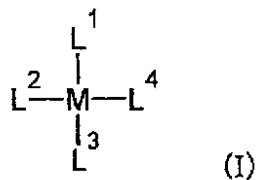
(54) 【発明の名称】 金属錯体化合物及び当該金属錯体化合物を利用したアミド類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

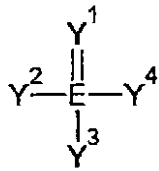
下記一般式(I)で表される金属錯体化合物を含む、水和反応に用いられる水和触媒。

【化1】

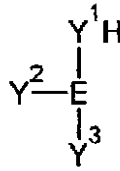


(式(I)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、L¹は置換基を有していてもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、L²及びL³はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリーロキシ基を表し、L⁴はリン又はヒ素を介してMに結合した下記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物である。)

【化 2】



(IIa)



(IIb)

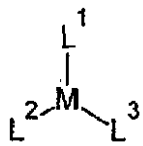
(式(IIa)及び(IIb)中、Eはリン又はヒ素を表し、Y¹は酸素又は硫黄を表し、Y²、Y³、及びY⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、Hは水素原子を表す。)

10

【請求項 2】

下記一般式(III)

【化 3】



(III)

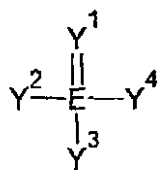
(式(III)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、L¹は置換基を有していてもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、L²及びL³はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、ただしMの価数が+1及び+2のときはL³は存在しない場合があり、一般式(III)で表される化合物は会合体を形成していてもよい。)

20

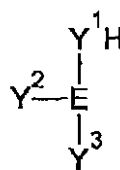
で表される化合物と、

下記一般式(IIa)又は(IIb)

【化 4】



(IIa)



(IIb)

(式(IIa)及び(IIb)中、Eはリン又はヒ素を表し、Y¹は酸素又は硫黄を表し、Y²、Y³、及びY⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、Hは水素原子を表す。)

で表される化合物とからなる複合体を含む、水和反応に用いられる水和触媒。

40

【請求項 3】

L¹が、置換基を有していてもよい炭素数が1~30である環状のジエン、トリエン又はテトラエンからなりかつ中性又は-1価の不飽和炭化水素基である、請求項1又は2に記載の水和触媒。

【請求項 4】

L¹が、置換基を有していてもよい炭素数が1~30である非環状のジエン、トリエン又はテトラエンからなりかつ中性又は-1価の不飽和炭化水素基である、請求項1又は2に記載の水和触媒。

【請求項 5】

前記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物が、置換基を有していてもよい

50

炭素数が 1 ~ 30 の 2 級のホスフィンオキシド、脂肪族リン酸エステル、脂肪族亜リン酸エステル、芳香族リン酸エステル又は芳香族亜リン酸エステルのいずれかである、請求項 1 又は 2 に記載の水和触媒。

【請求項 6】

前記一般式 (I I a) 又は (I I b) で表される化合物が、置換基を有していてもよいジアルキルホスフィンオキシド、ジアルキルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する 2 級のホスフィンオキシド、炭素数 1 ~ 30 のジアルキル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいジフェニル亜リン酸エステル、又は置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する亜リン酸エステル、のいずれかである、請求項 1 又は 2 に記載の水和触媒。

10

【請求項 9】

さらに反応促進剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水和触媒。

【請求項 10】

前記反応促進剤が、置換基を有していてもよいジフェニルホスフィンオキシド、ジアルキルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいアルキル基を有するホスフィンオキシド、炭素数 1 ~ 30 のジアルキル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいジフェニル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する亜リン酸エステル、置換基を有してもよい脂肪族アルコール、置換基を有してもよい芳香族アルコール、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸又は置換基を有してもよい芳香族カルボン酸、のいずれかである請求項 9 に記載の水和触媒。

20

【請求項 11】

前記一般式 (I) で表される金属錯体化合物又は前記一般式 (I I) で表される化合物 1 モルに対して、前記反応促進剤を 1 ~ 100 モルの範囲で含む請求項 9 又は 10 に記載の水和触媒。

【請求項 12】

ニトリル類の水和に用いられる、請求項 1 ~ 6 , 9 ~ 11 のいずれかに記載の水和触媒。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の触媒を準備する工程と、
前記触媒を、ニトリル類と水及び / 又は有機溶媒の混合物に添加する工程と、
前記触媒を加えた混合物を 0 ~ 150 の温度で、0 . 1 ~ 48 時間反応させる工程と

30

を含むことを特徴とする、アミドの製造方法。

【請求項 14】

前記ニトリル類が、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 30 の脂肪族ニトリルである、請求項 13 に記載のアミドの製造方法。

【請求項 15】

前記ニトリル類が、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 30 の芳香族ニトリルである、請求項 13 に記載のアミドの製造方法。

40

【請求項 16】

前記ニトリル類が、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルのいずれかである、請求項 14 に記載のアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属錯体化合物、当該金属錯体化合物を含む触媒、及び前記金属錯体化合物の触媒作用を利用したアミド類の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

アクリルアミド等のアミド類は、例えば凝集剤、紙力増強剤、塗料、原油採掘用薬剤、石油（原油）増進回収用薬剤、滑剤、可塑剤、離型剤及び消泡剤等、多岐にわたる用途に用いられる重要な化合物である。かかるアミド類の製造方法としては、触媒の存在下、ニトリル類と水を反応させる方法が知られており、固体触媒、生体触媒又は金属錯体触媒を用いる方法が主に用いられている。

【 0 0 0 3 】

固体触媒法としては、例えば銅を含む触媒を用いる方法が知られているが（特許文献 1、2）、原料のニトリルからアミドへの転化率が 100% に達しないために原料をリサイクルする必要があることや、製品アミド中に触媒由来の銅イオンが微量混入すること等の問題があった。

10

【 0 0 0 4 】

一方、固体触媒法の欠点を克服し、転化率が 100% で銅イオンの混入がない方法として、生体触媒法が用いられている（非特許文献 1）。しかし、生体触媒法においては、生体を用いることから反応系に多量の水を必要とし、結晶体のアミドを得るためには前記多量の水を除去するための工程・設備（多量のエネルギー）が必要となる。さらに生体触媒の培養や冷凍保管や、その解凍条件の煩雑さ、製造されたアミド類からの生体触媒除去方法等、改良の余地があった。

【 0 0 0 5 】

この他に、錯体触媒を用いる方法として、例えば白金ホスフィン錯体触媒を用いる方法が知られている（特許文献 3）。白金錯体触媒はその活性が高いものであるが、高価でその調製が煩雑であるなどの問題があった。一方、本発明者らは、ルテニウム錯体やイリジウム錯体とホスフィン化合物との組み合わせによる触媒作用を用いたアミド化合物の合成方法について研究を行ってきた（特許文献 4、5）。しかし、これらルテニウム錯体やイリジウム錯体とホスフィン化合物との組み合わせによる触媒についても、より低温で熱エネルギー投入の少ない条件下での反応実施、さらには生成するアミド類の収率や純度（特にアクリル系アミド）等の点で改良の余地があった。また、最近、ルテニウム錯体触媒と界面活性剤を組み合わせる触媒系が報告されたが、アミド類の製造効率（触媒活性）は極めて低く、その経済性は極めて低い（非特許文献 2）。

20

【 0 0 0 6 】

なお、非特許文献 3（化合物 8）には、ペンタフルオロベンジル基を有するホスフィン化合物を配位子とするルテニウム錯体が開示されている。しかしながら、当該化合物の用途、特にアミドの製造における触媒としての用途は、全く記載も示唆もされていない。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開昭 6 1 - 0 7 6 4 4 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開昭 5 3 - 0 3 9 4 0 9 号公報

【 特許文献 3 】 W O 9 6 / 0 3 0 3 7 9 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 8 - 0 8 8 1 5 3 号公報

40

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 9 - 0 2 3 9 2 5 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 Chemical Record, 2001, 1, 152

【 非特許文献 2 】 Green Chemistry, 2010, 12, 790

【 非特許文献 3 】 Journal of Fluorine Chemistry, 83 (1997), 159-166

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであり、高い触媒活性を有し、安価で

50

かつ固体触媒法（微量の銅イオン混入の問題等）や生体触媒法（多量の水や菌体の活性保持の問題等）が有する製造時の原理的な制約のない錯体触媒によるアミド類製造法及び当該方法に用いられる錯体化合物を提供すること、をその課題とする。

【課題を解決するための手段】

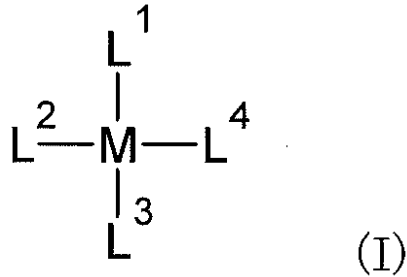
【0010】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の化合物からなる金属錯体化合物が優れた触媒効果を有することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) 下記一般式(I)で表される化合物からなる金属錯体化合物に関する。

【0011】

【化1】



10

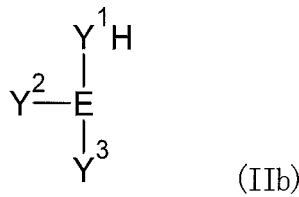
【0012】

(式(I)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、L¹は置換基を有していてもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、L²及びL³はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリーールオキシ基を表し、L⁴はリン又はヒ素を介してMに結合した下記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物である。)

20

【0013】

【化2】



30

【0014】

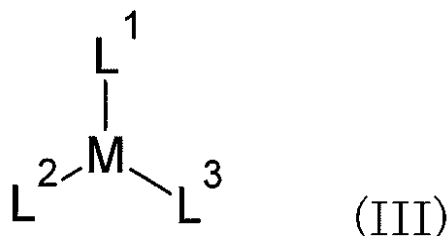
(式(IIa)及び(IIb)中、Eはリン又はヒ素を表し、Y¹は酸素又は硫黄を表し、Y²、Y³、及びY⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリーール基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリーールオキシ基を表し、Hは水素原子を表す。)かかる金属錯体化合物は、高い触媒活性を有し、安価でかつ固体触媒法（微量の銅イオン混入の問題等）や生体触媒法（多量の水や菌体の活性保持の問題等）が有するアミド製造時の原理的な制約なく、触媒として用いることができる。

40

(2) また、本発明は、下記一般式(III)で表される化合物と、下記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物とからなる複合体にも関する。

【0015】

【化3】



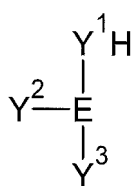
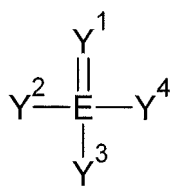
【0016】

(式(III)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、 L^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリアルオキシ基を表し、ただしMの価数が+1及び+2のときは L^3 は存在しない場合があり、一般式(III)で表される化合物は会合体を形成していてもよい。)

10

【0017】

【化4】



20

【0018】

(式(IIa)及び(IIb)中、Eはリン又はヒ素を表し、 Y^1 は酸素又は硫黄を表し、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリアルオキシ基を表し、Hは水素原子を表す。)

(3)ここで、上記(1)及び(2)に記載された化合物において、 L^1 は、置換基を有していてもよい炭素数が1～30である環状のジエン、トリエン又はテトラエンからなりかつ中性又は-1価の不飽和炭化水素基であってもよい。

30

(4)又は、上記(1)及び(2)に記載された化合物において、 L^1 が、置換基を有していてもよい炭素数が1～30である非環状のジエン、トリエン又はテトラエンからなりかつ中性又は-1価の不飽和炭化水素基であってもよい。

(5)また、上記(1)及び(2)に記載された化合物において、 L^4 、すなわち前記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物が、置換基を有していてもよい炭素数が1～30の2級のホスフィンオキシド、脂肪族リン酸エステル、脂肪族亜リン酸エステル、芳香族リン酸エステル又は芳香族亜リン酸エステルのいずれかであってもよく、

(6)上記(5)に記載された化合物の L^4 、すなわち前記一般式(IIa)又は(IIb)で表される化合物は、置換基を有していてもよいジアリアルホスフィンオキシド、ジアルキルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する2級のホスフィンオキシド、炭素数1～30のジアルキル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいジフェニル亜リン酸エステル又は置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する亜リン酸エステル、のいずれかであってもよい。

40

(7)さらに、本発明は、上記(1)又はに記載された金属錯体化合物又は上記(2)に記載された複合体を含む触媒も提供する。

(8)上記(7)に記載の触媒は、水和反応に用いることができる。

(9)また、上記(8)に記載の水和触媒は、前記(1)又は(2)に記載された金属錯

50

体化合物の他に、反応促進剤を含むものであってもよい。

(10)ここで、上記(9)に記載の水和触媒においては、前記反応促進剤が、置換基を有していてもよいジフェニルホスフィンオキシド、ジアルキルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいアルキル基を有するホスフィンオキシド、炭素数1~30のジアルキル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいジフェニル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する亜リン酸エステル、置換基を有してもよい脂肪族アルコール、置換基を有してもよい芳香族アルコール、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸又は置換基を有してもよい芳香族カルボン酸、のいずれかであってもよい。

(11)また、上記(9)に記載の水和触媒は、前記一般式(I)で表される金属錯体化合物又は前記一般式(II)で表される化合物1モルに対して、前記反応促進剤を1~100モルの範囲で含むものであってもよい。

(12)なお、上記(8)~(11)に記載の水和触媒は、例えばニトリル類の水和に有効に用いることができる。

(13)本発明は、さらに上記(1)又は(2)に記載の金属錯体化合物を含む触媒を準備する工程と；前記触媒を、ニトリル類と水及び/又は有機溶媒の混合物に添加する工程と；前記触媒を加えた混合物を0~150の温度で、0.1~48時間反応させる工程と；を含むことを特徴とする、アミドの製造方法も提供する。かかる反応条件を用いることで、効率的にアミドを製造することができる。

(14)ここで、上記(13)に記載のアミドの製造方法において、前記ニトリル類は、置換基を有してもよい炭素数1~30の脂肪族ニトリルであってもよい。

(15)ここで、上記(13)に記載のアミドの製造方法において、前記ニトリル類は、置換基を有してもよい炭素数1~30の芳香族ニトリルであってもよい。

(16)さらに、上記(14)に記載のアミドの製造方法において、前記ニトリル類は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルのいずれかであってもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明により提供された金属錯体化合物を用いることにより、高い触媒活性を有し、安価でかつ固体触媒法(微量の銅イオン混入の問題等)や生体触媒法(多量の水や菌体の活性保持の問題等)が有するアミド類製造時の原理的な制約なく、アミド類を製造することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本願の実施例9-7で製造されたポリアクリルアミドの赤外吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0022】

本発明は、一つの側面において、下記一般式(I)で表される金属錯体化合物(以下「金属錯体化合物(I)」と称することがある。)を提供する。

【0023】

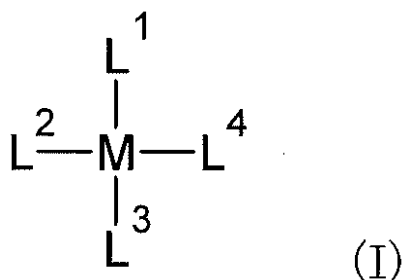
10

20

30

40

【化5】



【0024】

10

ここで、一般式(I)中のMはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表す。

【0025】

L¹は、置換基を有してもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、例えばエチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、シクロヘキセン、アセチレン、プロピン、フェニルアセチレン、トリメチルシリルプロピン、フェニルプロピン、ジフェニルアセチレン、ピリジン、4,4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、p-シメン、

20

【0026】

前記MとL¹との結合は、共有結合、イオン結合又は配位結合のいずれであってもよい。一般式(I)中のMとL¹とを結ぶ線は、当該MとL¹とが上記いずれかで結合していることを示し、L¹が単座配位であることに限定されるものではない。たとえば、L¹がシクロオクテンの場合は配位結合で単座配位、L¹がシクロオクタジエンの場合は配位結合で二座配位、L¹がシクロペンタジエニル基の場合は共有結合で三座配位で、それぞれ

30

【0027】

また、L²及びL³はそれぞれ独立して水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリアルオキシ基を表す。上記アルコキシ基又はアリアルオキシ基としては、例えば一般式-ORで表される基または-O-C-O-Rで表される基(アシルオキシ基)を挙げることができる。ここで、式中のRは水素、炭素数1~30の、飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基、炭素数1~30の飽和又は不飽和の環状炭化水素基、炭素数6~30の芳香族化合物残基、アルコキシ基、アリアルオキシ基からなる群から選ばれる。具体的には、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ヒドロキシメトキシ基、クロロメトキシ基、2-ヒドキシエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、置換基を有してもよいアシルオキシ基としては、-O-C-O-C-H₃、-O-C-O-C₂H₅、-O-C-O-C₃H₇、-O-C-O-CF₃、-O-C-O-C₆H₅、-O-C-O-C₆F₅等を挙げることができる。さらに、L²及び/又はL³として、置換基を有してもよいアセチルアセトナト基のような二座配位子を例示することもできる。アセチルアセトナト基の置換基としては、メチル基、エチル基、フェニル基、フルオロ基等を挙げることができる。置換基を有してもよいアセチルアセトナト基としては、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト基、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト基、ヘキサフル

40

50

オロアセチルアセトナト基等を挙げることができる。また、 L^2 及び L^3 の他の例として、 $-OSO_2CF_3$ 、 $-OSO_2CH_3$ 等を挙げることできる。

【0028】

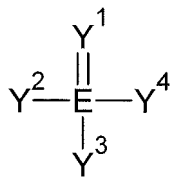
前記 M と L^2 及び L^3 との結合も、共有結合、イオン結合又は配位結合のいずれであってもよい。一般式 (I) 中の M と L^2 及び L^3 とを結ぶ線は、当該 M と L^2 及び L^3 とが上記いずれかで結合していることを示し、 L^2 及び L^3 が単座配位であることに限定されるものではない。たとえば、 L^2 がアセチルアセトナト基等は、2つの酸素原子で二座配位子として M に配位結合するが、一般式 (I) 中の M と L^2 とを結ぶ線はそのような場合の結合も包含している。

【0029】

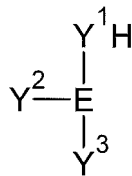
L^4 はリン又はヒ素を介して M に結合した一般式 (IIa) 又は (IIb) で表される化合物である (以下、それぞれ「化合物 (IIa)」、「化合物 (IIb)」と称することがある)。なお、化合物 (IIb) には、化合物 (IIa) の互変異性体 (tautomer) が包含される。たとえば、金属錯体化合物 (I) を単離した場合、化合物 (IIb) は、化合物 (IIa) の互変異性体として存在することができる。

【0030】

【化6】



(IIa)



(IIb)

【0031】

一般式 (IIa) 及び (IIb) における E はリン又はヒ素を、 Y^1 は酸素又は硫黄を表す。 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基)、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有していてもよいアリール基 (例えばフェニル基)、置換基を有していてもよいアリールオキシ基 (例えばフェノキシ基) を表す。上記アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基の炭素数は、通常 1 ~ 30 である。また、上記置換基としては、たとえば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基が挙げられる。

【0032】

化合物 (IIa) 及び (IIb) の具体例としては、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィンオキシド、ジ(4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(3-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(2-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィンオキシド、ジ(テトラフルオロピリジル)ホスフィンオキシド、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- n -ブチルホスフィンオキシド、ジ- t -ブチルホスフィンオキシド、ジ- n -ペンチルホスフィンオキシド、メチルフェニルホスフィンオキシド、エチルフェニルホスフィンオキシド、 t -ブチルメチルホスフィンオキシド、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジイソブチル、亜リン酸ジ- t -ブチル、亜リン酸ジフェニル、フェニルホスフィン酸、1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホリジン-2-オン、1,3,2-ジアザホスホリジン1,3-ジフェニル-2-オキシド、1,3-ジ- t -ブチル-1,3,2-ジアザホスホリジン2-オキシド1,3,2-ジアザホスホリジン、1,3-ビス[2,6-ビス(1-メチルエチル)フェニル]-2-オキシド、1,3,2-ジアザホスホリジン、1,3-ジブチル-2-オキシド1,3,2-ジアザホスホリジン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)-2-オキシドジフェニルホスフィンスルフィド、等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

金属錯体化合物 (I) の具体例として、例えば以下のようなものを挙げる事ができる。

【 0 0 3 4 】

ベンゼンルテニウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジクロリドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジブロミドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジヨージドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジクロリドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジブロミドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジヨージドジ n - ブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジクロリドジイソブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジブロミドジイソブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジヨージドジイソブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドジブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミドジブチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージドジイソブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジクロリドジイソブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジブロミドジブチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジヨージドジブチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジクロリドジメチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジブロミドジメチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジヨージドジメチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドジメチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミドジメチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージドジメチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジクロリドジメチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジブロミドジメチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジヨージドジメチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジブロミドジエチルヒドロキシホスフィン、ベンゼンルテニウムジヨージドジエチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミドジエチルヒドロキシホスフィン、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージドジエチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジブロミドジエチルヒドロキシホスフィン、(p - シメン) ルテニウムジヨージドジエチルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、ジメチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジフェニルヒドロキシホスフィン、ジメチルシクロペンタジエニルイリジウムジブロミドジフェニルヒドロキシホスフィン、ジメチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨージドジフェニルヒドロキシホスフィン、ペンタメチルシクロペンタジエニルイ

10

20

30

40

50

ジエチルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジプロミドジエチルヒドロキシホスフィン、シクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾジエチルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジプロミドジエチルヒドロキシホスフィン、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾジエチルヒドロキシホスフィン、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジプロミドジエチルヒドロキシホスフィン、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾジエチルヒドロキシホスフィン、インデニルイリジウムジクロリドジエチルヒドロキシホスフィン、インデニルイリジウムジプロミドジエチルヒドロキシホスフィン、インデニルイリジウムジヨーゾジエチルヒドロキシホスフィン。

10

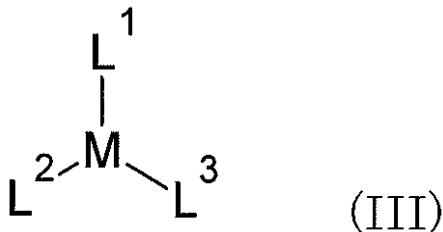
【0035】

本発明はもう一つの側面において、前記一般式(III)で表される化合物と一般式(IIIa)又は(IIIb)で表される化合物とを混合して得られる物質、すなわち、これらの化合物が混合した状態にある混合物、互いに化学的に結合した状態にある化合物、又は分子間力によって結合した状態にある会合体などを提供する。本発明では、上記混合物、化合物及び会合体を「複合体」と総称する。上記化合物の一態様として、前記金属錯体化合物(I)が包含される。本発明において、化合物(III)と化合物(IIIa)又は(IIIb)(特に化合物(IIIa))とは、特定の化合物又は会合体を形成していることが

20

【0036】

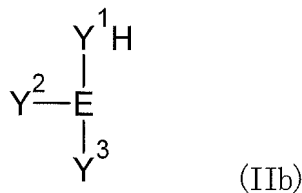
【化7】



30

【0037】

【化8】



【0038】

式(III)中、M、L¹、L²及びL³の定義は、一般式(I)で表される化合物と同様である。また、MとL¹、L²、L³それぞれとの結合も、一般式(I)と同様、共有結合、イオン結合又は配位結合のいずれであってもよい。一般式(III)中のMとL¹、L²、L³それぞれとを結ぶ線は、当該MとL¹、L²、L³とが上記いずれかで結合していることを示し、L¹、L²、L³が単座配位であることに限定されるものではない。また、前記一般式(III)において、Mの価数によっては(+1及び+2のとき) L³は存在しない場合がある。

40

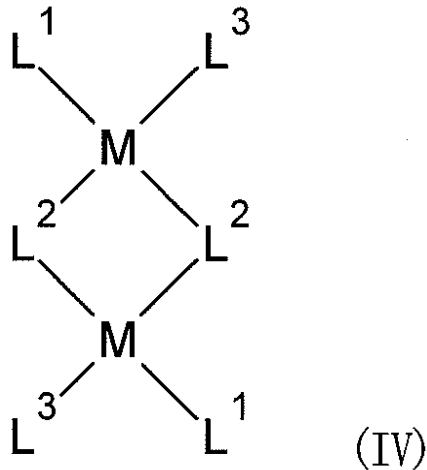
【0039】

一般式(III)で表される化合物同士で、例えば下記の式(IV)で表されるような会合体を形成していてもよい。

【0040】

50

【化9】



10

【0041】

一般式(III)で表されるルテニウム化合物として具体的には、ベンゼンルテニウムジクロリド、メチルベンゼンルテニウムジクロリド、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリド、(p-シメン)ルテニウムジクロリド、メトキシベンゼンルテニウムジクロリド、エトキシベンゼンルテニウムジクロリド、ヒドロキシベンゼンルテニウムジクロリド、ナフタレンルテニウムジクロリド、メチルナフタレンルテニウムジクロリド、2-フェノキシエタノールルテニウムジクロリド、ベンゼンルテニウムジブロミド、メチルベンゼンルテニウムジブロミド、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジブロミド、(p-シメン)ルテニウムジブロミド、メトキシベンゼンルテニウムジブロミド、エトキシベンゼンルテニウムジブロミド、ヒドロキシベンゼンルテニウムジブロミド、ナフタレンルテニウムジブロミド、メチルナフタレンルテニウムジブロミド、2-フェノキシエタノールルテニウムジブロミド、ベンゼンルテニウムジヨージド、メチルベンゼンルテニウムジヨージド、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヨージド、(p-シメン)ルテニウムジヨージド、メトキシベンゼンルテニウムジヨージド、エトキシベンゼンルテニウムジヨージド、ヒドロキシベンゼンルテニウムジヨージド、ナフタレンルテニウムジヨージド、メチルナフタレンルテニウムジヨージド、2-フェノキシエタノールルテニウムジヨージド、ベンゼンルテニウムジフルオリド、メチルベンゼンルテニウムジフルオリド、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジフルオリド、(p-シメン)ルテニウムジフルオリド、メトキシベンゼンルテニウムジフルオリド、エトキシベンゼンルテニウムジフルオリド、ヒドロキシベンゼンルテニウムジフルオリド、ナフタレンルテニウムジフルオリド、メチルナフタレンルテニウムジフルオリド、2-フェノキシエタノールルテニウムジフルオリド、ベンゼンルテニウムジヒドリド、メチルベンゼンルテニウムジヒドリド、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジヒドリド、(p-シメン)ルテニウムジヒドリド、メトキシベンゼンルテニウムジヒドリド、エトキシベンゼンルテニウムジヒドリド、ヒドロキシベンゼンルテニウムジヒドリド、ナフタレンルテニウムジヒドリド、メチルナフタレンルテニウムジヒドリド、2-フェノキシエタノールルテニウムジヒドリド、シクロオクタテトラエンルテニウムジクロリド、ノルボルナジエンルテニウムジクロリド、シクロペンタジエンルルテニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエンルルテニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエンルルテニウムジクロリド、ピロリルルテニウムジクロリド、メチルピロリルルテニウムジクロリド、シクロペンタジエンルルテニウムジブロミド、メチルシクロペンタジエンルルテニウムジブロミド、ペンタメチルシクロペンタジエンルルテニウムジブロミド、ピロリルルテニウムジブロミド、メチルピロリルルテニウムジブロミド、シクロペンタジエンルルテニウムジヨージド、メチルシクロペンタジエンルルテニウムジヨージド、ペンタメチルシクロペンタジエンルルテニウムジヨージド、ピロリルルテニウムジヨージド、メチルピロリルルテニウムジヨージド、シクロペンタジエンルルテニウムジフルオリド、メチルシクロペンタジエンルルテニウムジフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエンル

20

30

40

50

ルテニウムジフルオリド、ピロリルルテニウムジフルオリド、メチルピロリルルテニウムジフルオリド、シクロペンタジエニルルテニウムジヒドリド、メチルシクロペンタジエニルルテニウムジヒドリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウムジヒドリド、ピロリルルテニウムジヒドリド、メチルピロリルルテニウムジヒドリドが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

一般式 (I I I) で表されるオスmium化合物として具体的には、ベンゼンオスmiumジクロリド、メチルベンゼンオスmiumジクロリド、ヘキサメチルベンゼンオスmiumジクロリド、(p - シメン) オスmiumジクロリド、メトキシベンゼンオスmiumジクロリド、エトキシベンゼンオスmiumジクロリド、ヒドロキシベンゼンオスmiumジクロリド、ナフタレンオスmiumジクロリド、メチルナフタレンオスmiumジクロリド、2 - フェノキシエタノールオスmiumジクロリド、ベンゼンオスmiumジブロミド、メチルベンゼンオスmiumジブロミド、ヘキサメチルベンゼンオスmiumジブロミド、(p - シメン) オスmiumジブロミド、メトキシベンゼンオスmiumジブロミド、エトキシベンゼンオスmiumジブロミド、ヒドロキシベンゼンオスmiumジブロミド、ナフタレンオスmiumジブロミド、メチルナフタレンオスmiumジブロミド、2 - フェノキシエタノールオスmiumジブロミド、ベンゼンオスmiumジヨージド、メチルベンゼンオスmiumジヨージド、ヘキサメチルベンゼンオスmiumジヨージド、(p - シメン) オスmiumジヨージド、メトキシベンゼンオスmiumジヨージド、エトキシベンゼンオスmiumジヨージド、ヒドロキシベンゼンオスmiumジヨージド、ナフタレンオスmiumジヨージド、メチルナフタレンオスmiumジヨージド、2 - フェノキシエタノールオスmiumジヨージド、ベンゼンオスmiumジフルオリド、メチルベンゼンオスmiumジフルオリド、ヘキサメチルベンゼンオスmiumジフルオリド、(p - シメン) オスmiumジフルオリド、メトキシベンゼンオスmiumジフルオリド、エトキシベンゼンオスmiumジフルオリド、ヒドロキシベンゼンオスmiumジフルオリド、ナフタレンオスmiumジフルオリド、メチルナフタレンオスmiumジフルオリド、2 - フェノキシエタノールオスmiumジフルオリド、ベンゼンオスmiumジヒドリド、メチルベンゼンオスmiumジヒドリド、ヘキサメチルベンゼンオスmiumジヒドリド、(p - シメン) オスmiumジヒドリド、メトキシベンゼンオスmiumジヒドリド、エトキシベンゼンオスmiumジヒドリド、ヒドロキシベンゼンオスmiumジヒドリド、ナフタレンオスmiumジヒドリド、メチルナフタレンオスmiumジヒドリド、2 - フェノキシエタノールオスmiumジヒドリド、シクロオクタテトラエンオスmiumジクロリド、ノルボルナジエンオスmiumジクロリド、シクロペンタジエニルオスmiumジクロリド、メチルシクロペンタジエニルオスmiumジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスmiumジクロリド、ピロリルオスmiumジクロリド、メチルピロリルオスmiumジクロリド、シクロペンタジエニルオスmiumジブロミド、メチルシクロペンタジエニルオスmiumジブロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスmiumジブロミド、ピロリルオスmiumジブロミド、メチルピロリルオスmiumジブロミド、シクロペンタジエニルオスmiumジヨージド、メチルシクロペンタジエニルオスmiumジヨージド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスmiumジヨージド、ピロリルオスmiumジヨージド、メチルピロリルオスmiumジヨージド、シクロペンタジエニルオスmiumジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルオスmiumジフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスmiumジフルオリド、ピロリルオスmiumジフルオリド、メチルピロリルオスmiumジフルオリド、シクロペンタジエニルオスmiumジヒドリド、メチルシクロペンタジエニルオスmiumジヒドリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスmiumジヒドリド、ピロリルオスmiumジヒドリド、メチルピロリルオスmiumジヒドリドが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

一般式 (I I I) で表されるロジウム化合物として具体的には、クロロ(シクロオクタジエン)ロジウム、シクロオクタジエン (μ - ヒドロキソ) ロジウム、シクロオクタジエン (μ - メトキソ) ロジウム、シクロオクタジエン (μ - エトキソ) ロジウム、シクロオクタジエン (μ - イソプロポキソ) ロジウム、フルオロ (シクロオクタジエン) ロジウム、プロモ (シクロオクタジエン) ロジウム、ヨード (シクロオクタジエン) ロジウム、フ

10

20

30

40

50

ルオロ（ノルボルナジエン）ロジウム、クロロ（ノルボルナジエン）ロジウム、プロモ（ノルボルナジエン）ロジウム、ヨードノルボルナジエンロジウム、シクロオクタジエン（ μ -スルファニド）ロジウム、クロロビスシクロオクテンロジウム、ビスシクロオクテン（ μ -ヒドロキソ）ロジウム、ビスシクロオクテン（ μ -メトキソ）ロジウム、ビスシクロオクテン（ μ -エトキソ）ロジウム、ビスシクロオクテン（ μ -イソプロポキソ）ロジウム、フルオロビスシクロオクテンロジウム、プロモビスシクロオクテンロジウム、ヨードビスシクロオクテンロジウム、クロロビスエチレンロジウム、ビスエチレン（ μ -ヒドロキソ）ロジウム、ビスエチレン（ μ -メトキソ）ロジウム、ビスエチレン（ μ -エトキソ）ロジウム、ビスエチレン（ μ -イソプロポキソ）ロジウム、フルオロビスエチレンロジウム、プロモビスエチレンロジウム、ヨードビスエチレンロジウム、シクロペンタジエニルロジウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジクロリド、ピロリルロジウムジクロリド、メチルピロリルロジウムジクロリド、シクロペンタジエニルロジウムジプロミド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジプロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジプロミド、ピロリルロジウムジプロミド、メチルピロリルロジウムジプロミド、シクロペンタジエニルロジウムジヨーゾド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジヨーゾド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジヨーゾド、ピロリルロジウムジヨーゾド、メチルピロリルロジウムジヨーゾド、シクロペンタジエニルロジウムジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジフルオリド、ピロリルロジウムジフルオリド、メチルピロリルロジウムジフルオリド、シクロペンタジエニルロジウムジヒドリド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジヒドリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジヒドリド、ピロリルロジウムジヒドリド、メチルピロリルロジウムジヒドリド、アセチルアセトナト（シクロオクタジエン）ロジウム、アセチルアセトナト（ビスシクロオクテン）ロジウム、アセチルアセトナト（ビスエチレン）ロジウム、アセチルアセトナト（ノルボルナジエン）ロジウム、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト（シクロオクタジエン）ロジウム、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト（ビスシクロオクテン）ロジウム、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト（ビスエチレン）ロジウム、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト（ノルボルナジエン）ロジウム、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト（シクロオクタジエン）ロジウム、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト（ビスシクロオクテン）ロジウム、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト（ビスエチレン）ロジウム、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト（ノルボルナジエン）ロジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト（シクロオクタジエン）ロジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト（ビスシクロオクテン）ロジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト（ビスエチレン）ロジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト（ノルボルナジエン）ロジウムが挙げられる。

【0044】

一般式（III）で表されるイリジウム化合物として具体的には、クロロ（シクロオクタジエン）イリジウム、シクロオクタジエン（ μ -ヒドロキソ）イリジウム、シクロオクタジエン（ μ -メトキソ）イリジウム、シクロオクタジエン（ μ -エトキソ）イリジウム、シクロオクタジエン（ μ -イソプロポキソ）イリジウム、フルオロ（シクロオクタジエン）イリジウム、プロモ（シクロオクタジエン）イリジウム、ヨード（シクロオクタジエン）イリジウム、フルオロノルボルナジエンイリジウム、クロロノルボルナジエンイリジウム、プロモ（ノルボルナジエン）イリジウム、ヨードノルボルナジエンイリジウム、シクロオクタジエン（ μ -スルファニド）イリジウム、クロロビスシクロオクテンイリジウム、ビスシクロオクテン（ μ -ヒドロキソ）イリジウムダイマー、ビスシクロオクテン（ μ -メトキソ）イリジウム、ビスシクロオクテン（ μ -エトキソ）イリジウム、ビスシクロオクテン（ μ -イソプロポキソ）イリジウム、フルオロビスシクロオクテンイリジウム、プロモビスシクロオクテンイリジウム、ヨードビスシクロオクテンイリジウム、クロロビスエチレンイリジウム、ビスエチレン（ μ -ヒドロキソ）イリジウム、ビスエチレン（

10

20

30

40

50

μ -メトキシ)イリジウム、ビスエチレン(μ -エトキシ)イリジウム、ビスエチレン(μ -イソプロポキシ)イリジウム、フルオロビスエチレンイリジウム、プロモビスエチレンイリジウム、ヨードビスエチレンイリジウム、シクロペンタジエニルイリジウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジクロリド、ピロリルイリジウムジクロリド、メチルピロリルイリジウムジクロリド、シクロペンタジエニルイリジウムジプロミド、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジプロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジプロミド、ピロリルイリジウムジプロミド、メチルピロリルイリジウムジプロミド、シクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾド、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾド、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジヨーゾド、ピロリルイリジウムジヨーゾド、メチルピロリルイリジウムジヨーゾド、シクロペンタジエニルイリジウムジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジフルオリド、ピロリルイリジウムジフルオリド、メチルピロリルイリジウムジフルオリド、シクロペンタジエニルイリジウムジヒドリド、メチルシクロペンタジエニルイリジウムジヒドリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムジヒドリド、ピロリルイリジウムジヒドリド、メチルピロリルイリジウムジヒドリド、アセチルアセトナト(シクロオクタジエン)イリジウム、アセチルアセトナト(ビスシクロオクテン)イリジウム、アセチルアセトナト(ビスエチレン)イリジウム、アセチルアセトナト(ノルボルナジエン)イリジウム、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト(シクロオクタジエン)イリジウム、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト(ビスシクロオクテン)イリジウム、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト(ビスエチレン)イリジウム、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト(ノルボルナジエン)イリジウム、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト(シクロオクタジエン)イリジウム、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト(ビスシクロオクテン)イリジウム、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト(ビスエチレン)イリジウム、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト(ノルボルナジエン)イリジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(シクロオクタジエン)イリジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(ビスシクロオクテン)イリジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(ビスエチレン)イリジウム、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(ノルボルナジエン)イリジウムが挙げられる。

10

20

30

【0045】

上記複合体中、化合物(III)と化合物(IIa)又は(IIb)の量比は、その触媒活性や反応速度の点から、通常、化合物(III)1モルに対し、化合物(IIa)又は(IIb)が0.01~100モル、好ましくは0.1~10モル、より好ましくは0.5~5モルである。

【0046】

さらに本発明は、金属錯体化合物(I)を含む触媒、ならびに化合物(III)と化合物(IIa)又は(IIb)とからなる複合体を含む触媒も提供する。かかる触媒は、特にニトリル類からアミド類を製造する際の水和触媒として高い触媒活性を有する。

【0047】

本発明の触媒を適用できるニトリル化合物には特に制限はないが、例えば、それぞれ置換基を有してもよい、炭素数1~30の、脂肪族ニトリル及び芳香族ニトリルが挙げられる。上記脂肪族ニトリルの具体例として、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどの1価の脂肪族ニトリル類、マロノニトリル、サクシノニトリル、アジポニトリルなどの多価の脂肪族ニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和脂肪族ニトリル類が挙げられる。また、上記芳香族ニトリルの具体例としては、ベンゾニトリル、3-シアノピリジン、フタロニトリルなどが挙げられる。本発明の触媒は、特にアクリロニトリルからアクリルアミドを製造する用途に好適である。

40

【0048】

本発明における触媒は、金属錯体化合物(I)又は化合物(III)と化合物(IIa)

50

）若しくは（IIb）とからなる複合体に加えて、反応促進剤を含有していてもよい。前記反応促進剤としては、例えば含酸素化合物が挙げられる。かかる含酸素化合物の一例としては、上記金属錯体化合物のさらなる配位子として機能すると考えられる、化合物（IIa）もしくは（IIb）に該当する有機リン化合物が挙げられ、置換基を有してもよいジフェニルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいジアルキルホスフィンオキシド、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいアルキル基を有するホスフィンオキシド、炭素数1～30のジアルキル亜リン酸エステル、置換基を有していてもよいジフェニル亜リン酸エステル又は置換基を有していてもよいフェニル基と置換基を有していてもよいアルキル基を有する亜リン酸エステル、の中から選ぶことができる。

10

【0049】

具体的には、ジフェニルホスフィンオキシド、ジ-n-ブチルホスフィンオキシド、n-ブチルフェニルホスフィンオキシド、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亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジイソブチル、亜リン酸ジ-t-ブチル、亜リン酸ジフェニル、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィンスルフィド、等を挙げることができる。

【0050】

また、前記含酸素化合物として他に水酸基を含む化合物が挙げられ、置換基を有してもよい脂肪族アルコール、置換基を有してもよい芳香族アルコール、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸、置換基を有してもよい芳香族カルボン酸の中から選ぶことができる。具体的には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、n-オクタノール、フェノール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2-メチルフェノール、3-メチルフェノール、4-メチルフェノール、2-クロロフェノール、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、酢酸、安息香酸、等を挙げることができる。

20

【0051】

前記反応促進剤は、金属錯体化合物（I）又は化合物（IIa）もしくは（IIb）1モルに対して、0.1～100モルの範囲で含むことができ、好ましくは0.5～10モル、より好ましくは1～5モルである。0.1モルよりも少ないと、触媒効率が向上しないという不利益があり、100モルよりも多いと、目的生成物との分離工程の煩雑さ及び経済性の観点から不利益がある。

30

【0052】

本発明における触媒を用いてニトリル類を水和してアミド類を製造する方法としては、ニトリル類と水及び/又は有機溶媒の混合物に、本発明の触媒を添加して反応させる方法が挙げられる。水と有機溶媒は、それぞれ単独で用いることもできるし、混合物として用いることもできる。その際に使用する水及び/又は有機溶媒の量（水単独の使用量、有機溶媒単独の使用量又は水と有機溶媒の混合物の使用量）は、ニトリル基1モルに対し、0.1～10000モルであってもよく、好ましくは0.5～1000モル、より好ましくは1～100モルである。水及び/又は有機溶媒の使用量が少なすぎると製造されるアミドの収率の低下が大きくなり、多すぎてもニトリルと触媒との接触が妨げられることにより製造されるアミドの収率が低下する。

40

【0053】

また、反応温度は0～150の範囲から選択することができ、好ましくは30～130、より好ましくは40～120である。反応温度が低すぎると反応速度が低下して工業的に不利となり、高すぎると触媒成分の分解や製造コストの増加等の問題が生じる。反応時間は0.1～48時間の範囲であればよく、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは1～5時間である。

【0054】

反応圧力は、反応系が液相に保たれる程度の圧力であれば任意であるが、水の沸点以下

50

の温度で反応が進行する場合には圧力容器を必要とすることはない。閉鎖系で行う場合には、雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスが好ましい。反応は回分方式でも連続方式でも行うことができる。反応生成液からは、蒸留や晶析等の方法により生成物であるアミド化合物を回収できる。また生成物を回収した後の残留液（たとえば、析出したアミド化合物を濾過した後の濾液）には、触媒が溶解しているので、直接又は間接的に循環させて再度反応に用いることができるし、所望であれば触媒を回収することもできる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

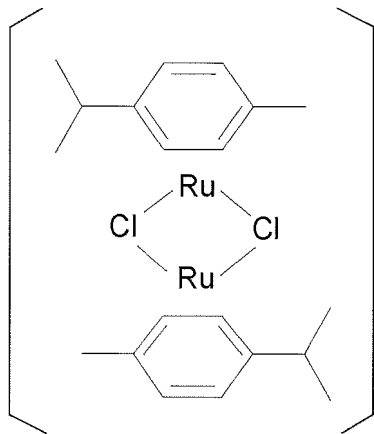
【0056】

(実施例1-1~1-12)

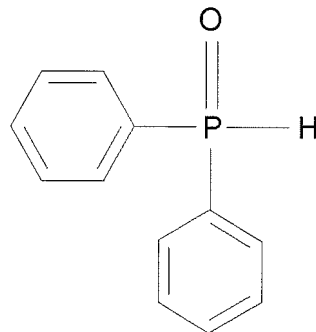
アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、以下に示す錯体A (Ruとして0.005mmol)、配位子a (0.01mmol)、アクリロニトリル (67 μ L、1mmol)、所定量の水、溶媒0.5mLを加えて密閉した。そして所定温度で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。このアクリロニトリルの水和反応の結果を表1-1に示す。

【0057】

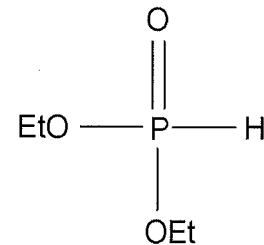
【化10】



A



a



b

【0058】

10

20

30

【表 1 - 1】

表1-1. 錯体 A と配位子 a から成る触媒の性能^{a)}

実施例	溶媒	水の量 (mmol)	温度 (°C)	反応時間 (h)	アクリルアミド 収率(%)
1-1	EtOH	4	80	3.5	72
1-2	EtOH	1	80	3.5	20
1-3	MeOH	4	80	3.5	5
1-4	MeOH	1	80	3.5	2
1-5	toluene	4	80	3.5	>99
1-6	toluene	1	80	3.5	6
1-7	1,2-dimethoxy ethane	4	80	3.5	40
1-8	2-propanol	4	80	3.5	>99
1-9	2-propanol	1	80	3.5	32
1-10	2-propanol	4	80	1	84
1-11	水	溶媒量	80	3.5	23
1-12	EtOH	4	rt	24	49

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, 錯体 A は 0.005mmol(Ru として、アクリロニトリルに対して 0.5mol%), 配位子 a は 0.01mmol 使用。アルゴン雰囲気下で実験。

【 0 0 5 9 】

(実施例 1 - 1 3 ~ 1 - 1 4)

表 1 - 2 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 と同様の方法で、触媒量 (錯体 A の量) を増やした実験例である。

【 0 0 6 0 】

【表 1 - 2】

表 1-2. 錯体 A と配位子 a から成る触媒の性能^{a)}

実施例	溶媒	水の量(mmol)	温度(°C)	反応時間(h)	アクリルアミド収率(%)
1-13	EtOH	4	80	3.5	>99
1-14	EtOH	4	rt	24	>99

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, 錯体 A は 0.05mmol(Ru としてアクリロニトリルに対して 5mol%), 配位子 a は 0.10mmol 使用。アルゴン雰囲気下で実験。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 - 1 5 ~ 1 - 2 0)

表 1 - 3 は錯体 A と配位子 a の比率 (モル比) を変えた実験例である。

【 0 0 6 2 】

【表 1 - 3】

表 1-3. 錯体 A と配位子 a から成る触媒の性能^{a)} 配位子 a の量の検討

実施例	配位子 a の量(Ru に対するモル比)	アクリルアミド収率(%)
1-15	0.5	30
1-16	1	80
1-17 ^{b)}	1	39
1-18	2	84
1-19	3	85
1-20	4	83

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL (2-propanol), 錯体 A は 0.005mmol(Ru として), (アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。80°C, 1 時間, アルゴン雰囲気下で実験。^{b)} 溶媒はトルエン。

10

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 2)

アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、前記錯体 A (Ru として 0 . 0 5 m m o l)、配位子 b (0 . 0 1 m m o l)、アクリロニトリル (6 7 μ L、1 m m o l)、所定量の水、溶媒 0 . 5 m L を加えて密閉した。そして所定温度で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。このアクリロニトリルの水和反応の結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 6 4 】

【表 2】

表 2. 錯体 A と配位子 b から成る触媒の性能^{a)}

実施例	溶媒	水の量(mmol)	温度(°C)	反応時間(h)	アクリルアミド収率(%)
2-1	EtOH	4	80	3.5	32
2-2	EtOH	1	80	3.5	16
2-3	MeOH	4	80	3.5	9
2-4	MeOH	1	80	3.5	6
2-5	toluene	4	80	3.5	3
2-6	toluene	1	80	3.5	3
2-7	1,2-dimethoxyethane	4	80	3.5	40
2-8	THF	4	80	3.5	56
2-9	2-propanol	4	80	3.5	77
2-10	2-propanol	1	80	3.5	19
2-11	水	溶媒量	80	3.5	8
2-12	EtOH	4	rt	24	58

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, 錯体 A は 0.005mmol(Ru として, アクリロニトリルに対して 0.5mol%), 配位子 b は 0.01mmol 使用。アルゴン雰囲気下で実験。

30

40

【 0 0 6 5 】

(実施例 3 - 1 ~ 3 - 8)

錯体 B の合成 ; アルゴン雰囲気下でシュレンク管に、(p - シメン) ルテニウムジクロリドダイマー A (0 . 5 0 g、0 . 8 2 m m o l) とジフェニルホスフィンオキシド (0 . 3 3 g、1 . 6 4 m m o l) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 4 0 m L を加え、密栓した後、室温で 1 時間かくはんした。かくはん終了後、溶媒を減圧下で除去し、赤茶色の粉末として以下に示す錯体 B を得た (0 . 8 3 g、1 . 6 4 m m o l)。

【 0 0 6 6 】

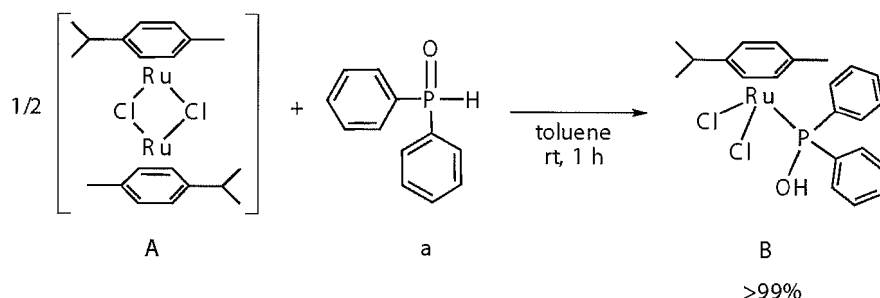
錯体 B の N M R データ ;

50

^1H NMR (C_6D_6) 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.69 (s, 3H), 2.50 (quin, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 4.85 - 4.91 (m, 4H), 7.08 - 7.19(m, 6H), 7.75 - 7.81(m, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) 105.4(s).

【 0 0 6 7 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 6 8 】

アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 B (Ruとして 0.005 mmol)、アクリロニトリル (67 μL 、1 mmol)、所定量の水、溶媒 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。かかるアクリロニトリルの水和反応の結果を表 3 にまとめた。

【 0 0 6 9 】

【 表 3 】

20

表 3. 錯体 B の触媒性能^{a)}

実施例	溶媒	水の量(mmol)	温度(°C)	反応時間(h)	アクリルアミド収率(%)
3-1	2-propanol	4	80	3.5	>99
3-2	水	溶媒量	80	3.5	54
3-3	acrylonitrile	1	80	3.5	69
3-4 ^{b)}	2-propanol	4	80	3.5	>99
3-5 ^{c)}	水	8	80	3.5	>99
3-6	トルエン	4	80	1	43
3-7	2-propanol	4	80	1	81
3-8	2-propanol	1	80	1	26

30

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, 錯体 B は 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。アルゴン雰囲気下で実験。^{b)} 空気中で実験。^{c)} 生成物がアクリルアミド 50%水溶液になるように条件設定をした実験。

【 0 0 7 0 】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 7)

次に、前記錯体 B の触媒系に反応促進剤を加えた実験を行い、結果を表 4 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 B (Ruとして 0.005 mmol)、所定量の添加物、アクリロニトリル (67 μL 、1 mmol)、水 (72 μL 、4 mmol)、溶媒としてトルエン 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 で 1 時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

40

【 0 0 7 1 】

【表 4】

表 4. 錯体 B に反応促進剤を加えた系の触媒性能^{a)}

実施例	添加物	添加物の量(mmol)	アクリルアミド収率(%)
4-1	なし	0	25
4-2	亜リン酸ジエチル (配位子 b.)	0.10	64
4-3	亜リン酸イソブチル	0.10	94
4-4	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	0.10	98
4-5	ジブチルホスフィンオキシド	0.10	>99
4-6	ジブチルホスフィンオキシド	0.015	54
4-7	フェニルホスフィン酸	0.10	>99

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 水は 4mmol, 溶媒(トルエン)は 0.5mL, 錯体 B は 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。反応温度 80°C, 反応時間 1 時間。アルゴン雰囲気下で実験。

【 0 0 7 2 】

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 9)

錯体 C の合成 ; アルゴン雰囲気下でシュレンク管に、ベンゼンルテニウムジクロリドダイマー (0 . 5 0 g 、 1 . 0 0 m m o l) とジフェニルホスフィンオキシド (0 . 4 0 g 、 2 . 0 0 m m o l) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したジクロロメタン 3 0 m L を加え、密栓した後、室温で 1 時間かくはんした。かくはん終了後、溶媒を減圧下で留去し、赤茶色の粉末として以下に示す錯体 C を得た (0 . 8 0 g 、 0 . 8 8 m m o l) 。錯体 C * は同様の方法で、溶媒をアセトニトリルに替えて合成した。

錯体 C の N M R データ

¹H NMR (C₆D₆) 4.40 (d, 6H), 7.08 - 7.19(m, 6H), 7.75 - 7.81(m, 4H). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 101.1(s).

錯体 D の合成 ; アルゴン雰囲気下でシュレンク管に、ヘキサメチルベンゼンルテニウムジクロリドダイマー (0 . 6 7 g 、 1 . 0 0 m m o l) とジフェニルホスフィンオキシド (0 . 4 0 g 、 2 . 0 0 m m o l) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 4 0 m L を加え、密栓した後、室温で 1 時間かくはんした。かくはん終了後、溶媒を減圧下で留去し、赤茶色の粉末として以下に示す錯体 D を得た (1 . 0 7 g 、 1 . 0 0 m m o l) 。

錯体 D の N M R データ

¹H NMR (C₆D₆) 1.55 (m, 18H), 7.00 - 7.19(m, 6H), 7.75 - 7.90(m, 4H). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 115.6(s).

錯体 E の合成 ; アルゴン雰囲気下でシュレンク管に、(p - シメン) ルテニウムジクロリドダイマー (0 . 3 1 g 、 0 . 5 0 m m o l) とジ n - ブチルホスフィンオキシド (0 . 1 6 g 、 1 . 0 0 m m o l) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 4 0 m L を加え、密栓した後、室温で 1 時間かくはんした。かくはん終了後、溶媒を減圧下で留去し、赤茶色の粉末として以下に示す錯体 E を得た (0 . 4 6 g 、 1 . 0 0 m m o l) 。

錯体 E の N M R データ

¹H NMR (C₆D₆) 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.08 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.81, 1.88 (s, 3H), 1.10 - 2.25 (m, 12H), 4.85 - 5.13 (m, 4H).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 121.4(s).

【 0 0 7 3 】

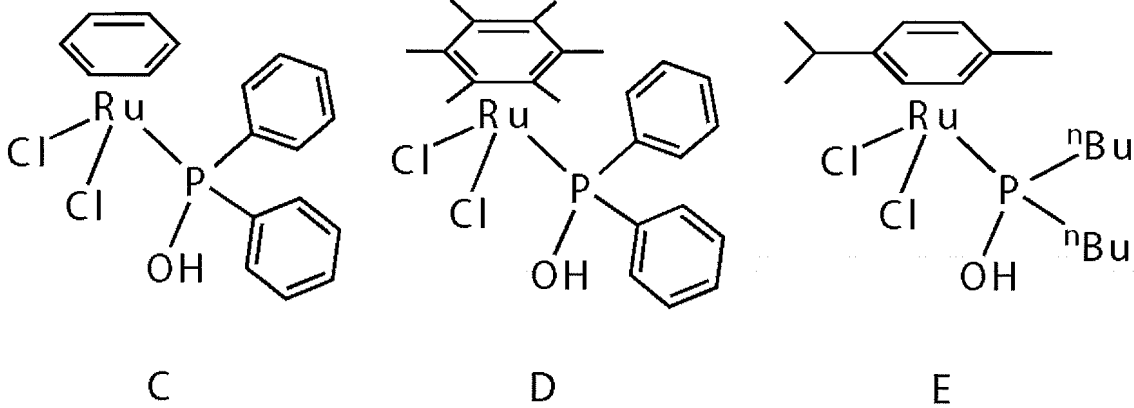
10

20

30

40

【化12】



10

【0074】

錯体 C、D、E を用いる触媒系の実験を行い、結果を表 5 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、所定の錯体 (Ru として 0.005 mmol)、アクリロニトリル (67 μ L、1 mmol)、所定量の水、溶媒 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【0075】

20

【表 5】

表 5. 錯体 C, D, E の触媒性能^{a)}

実施例	錯体	溶媒	水の量 (mmol)	温度 (°C)	反応時間 (h)	アクリルアミド収率 (%)
5-1	C	トルエン	4	80	1	38
5-2	C	2-propanol	4	80	1	66
5-3	D	水	溶媒量	80	3.5	95
5-4 ^{b)}	D	水	溶媒量	80	3.5	88
5-5	D	トルエン	4	80	1	1
5-6	D	2-propanol	4	80	1	5
5-7	E	トルエン	4	80	1	27
5-8	E	2-propanol	4	80	1	9
5-9	C* ^{c)}	2-propanol	4	80	3.5	76

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, ルテニウム錯体は 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。アルゴン雰囲気下で実験。^{b)} 空气中で実験。^{c)} 錯体合成時の溶媒が異なる(C はジクロロメタン、C*はアセトニトリル)。

【0076】

(実施例 6 - 1 ~ 6 - 4)

次に、錯体 B に反応促進剤を添加した結果を、表 6 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 B (Ru として 0.005 mmol)、所定量の添加物、アクリロニトリル (67 μ L、1 mmol)、水 (72 μ L、4 mmol)、溶媒としてトルエン 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 で 1 時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

40

【0077】

【表 6】

表 6. 錯体 B に反応促進剤を加えた系の触媒性能^{a)}

実施例	添加物	添加物の量(mmol)	アクリルアミド収率(%)
6-1	なし	0	25
6-2	フェノール	0.10	18
6-3	ペンタフルオロフェノール	0.10	86
6-4	安息香酸	0.10	47

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 水は 4mmol, 溶媒(トルエン)は 0.5mL, 錯体 B は 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。

10

【 0 0 7 8 】

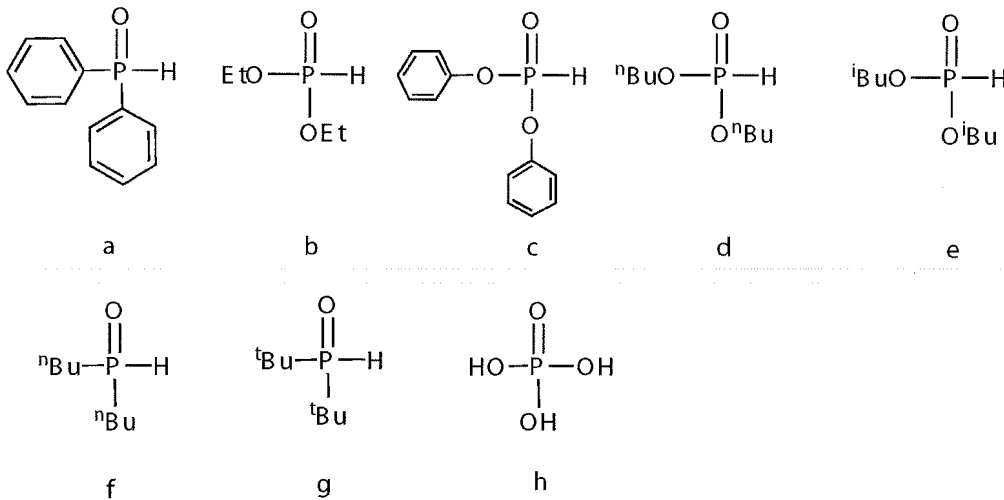
(実施例 7 - 1 ~ 7 - 1 1)

錯体 A と以下に示す配位子 c、d、e、f、g、h からなる触媒によるアクリロニトリルの水和反応の実験例を表 7 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 A (Ru として 0.005 mmol)、所定量の配位子、アクリロニトリル (67 μ L、1 mmol)、水 (72 μ L、4 mmol)、所定の溶媒 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 $^{\circ}$ C で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【 0 0 7 9 】

20

【 化 1 3 】



30

【 0 0 8 0 】

【表 7】

表7. 錯体Aと配位子c-hから成る触媒の性能a)

実施例	配位子	溶媒	配位子の量(Ru に対するモル比)	温度(°C)	反応時間 (h)	アクリルアミド収率 (%)
ref.(1-10)	a	2-propanol	2	80	1	84
7-1	f	2-propanol	2	80	1	56
7-2	f	2-propanol	2	80	3.5	>99
7-3	f	2-propanol	1	80	1	3
7-4	f	toluene	1	80	1	61
7-5	g	toluene	1	80	1	0
7-6	g	2-propanol	1	80	1	0
7-7	h	toluene	100	80	3.5	0
7-8	h	2-propanol	100	80	3.5	1
ref.(2-1)	b	EtOH	2	80	3.5	32
7-9	c	EtOH	2	80	3.5	48
7-10	d	EtOH	2	80	3.5	30
7-11	e	EtOH	2	80	3.5	30

a) アクリロニトリルは1mmol, 水は4mmol, 溶媒は0.5mL, 錯体Aは0.005mmol(Ruとして, アクリロニトリルに対して0.5mol%)。アルゴン雰囲気下で実験。

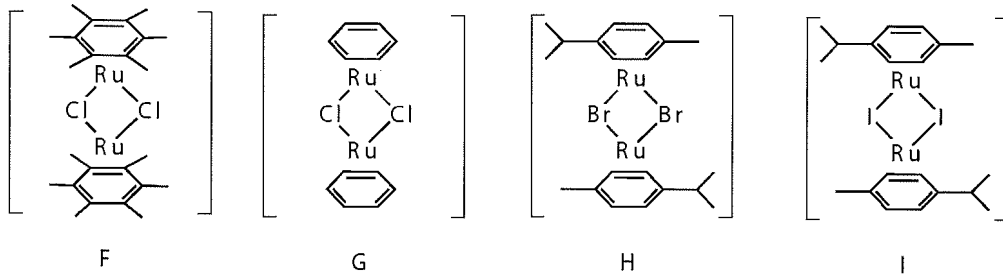
【 0 0 8 1 】

(実施例 8 - 1 ~ 8 - 2 3)

次に、以下に示す錯体 F、G、H、I を用いるアクリロニトリルの水和反応の実験を行い、結果を表 8 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 (Ru として 0 . 0 0 5 m m o l)、所定量の配位子、アクリロニトリル (6 7 μ L、1 m m o l)、水 (7 2 μ L、4 m m o l)、所定の溶媒 0 . 5 m L を加えて密閉した。そして所定の温度で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 4 】



【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

【表 8】

表 8. 錯体 E-H と配位子 a-e から成る触媒の性能^{a)}

実施例	錯体	配位子	溶媒	配位子の量(Ru に対するモル比)	温度(°C)	反応時間 (h)	アクリルアミド 収率(%)
8-1	F ^{b)}	b	2-propanol	2	80	3.5	19
8-2	F ^{b)}	b	水	2	80	3.5	7
8-3	F	a	2-propanol	2	80	3.5	15
8-4	F	a	水	2	80	3.5	30
8-5	G ^{b)}	b	2-propanol	2	80	3.5	34
8-6	G ^{b)}	b	水	2	80	3.5	3
8-7	G ^{b)}	b	THF	2	80	3.5	27
8-8	G	a	2-propanol	2	80	3.5	>99
8-9	G	a	2-propanol	2	80	1	84
8-10	G	a	2-propanol	1	80	1	71
8-11	G	a	2-propanol	2	25	24	41
8-12	G	a	2-propanol	2	40	3.5	25
8-13	G	a	2-propanol	2	120	0.1	30
8-14	G	a	toluene	2	80	3.5	55
8-15	H	a	2-propanol	2	80	3.5	>99
8-16	H	a	EtOH	2	80	3.5	74
8-17	H ^{b)}	c	EtOH	2	80	3.5	57
8-18	H	a	toluene	1	80	1	25
8-19	H	a	2-propanol	1	80	1	74
8-20	I	a	2-propanol	2	80	3.5	68
8-21	I	a	EtOH	2	80	3.5	61
8-22	I	a	toluene	1	80	1	9
8-23	I ^{b)}	c	EtOH	2	80	3.5	34

a) アクリロニトリルは 1mmol, 水は 4mmol, 溶媒は 0.5mL, 錯体 A は 0.005mmol(Ruとして, アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。^{b)} 錯体を 0.05mmol 使用(Ruとして, アクリロニトリルに対して 5mol%)。

【0084】

(実施例 9 - 1 ~ 9 - 8)

錯体 B を用いて、さまざまなニトリル類の触媒的水和反応を行った結果を表 9 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 A (Ruとして 0.005mmol)、所定量の配位子、アクリロニトリル(67 μ L, 1mmol)、水(72 μ L, 4mmol)、所定の溶媒 0.5mL を加えて密閉した。そして 80 で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【0085】

10

20

30

40

【表 9】

表9. 錯体 B によるニトリル類の水和反応^{a)}

実施例	ニトリル	溶媒	温度	アミド収率(%)
9-1	ベンズニトリル	EtOH	80	>99
9-2	オクチルニトリル	EtOH	80	80
9-3	3-シアノピリジン	EtOH	80	>99
9-4	メタクリロニトリル	EtOH	80	>99
9-5 ^{c)}	ポリアクリロニトリル	i-PrOH	40	b)
9-6 ^{c)}	ポリアクリロニトリル	i-PrOH	80	b)
9-7 ^{c)}	ポリアクリロニトリル	EtOH	40	b)
9-8 ^{c)}	ポリアクリロニトリル	EtOH	80	b)

^{a)} ニトリルは 1mmol, 水は 4mmol, 溶媒は 0.5mL, 触媒は金属として 0.005mmol 使用(ニトリルに対して 0.5mol%)。反応温度 80°C, 反応時間 3.5 時間。アルゴン雰囲気下で実験。

^{b)} 反応生成物の赤外吸収スペクトル(nujol/NaCl)を測定し、1690cm⁻¹ にアミド基に由来する吸収を確認した(図1)。

^{c)} 反応時間 24 時間。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 6 7)

イリジウム、ロジウムを含む錯体触媒を用いるアクリロニトリルの水和反応の実施例を表 1 0 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体(金属として 0 . 0 0 5 m m o l)、所定量の配位子、アクリロニトリル(6 7 μ L、1 m m o l)、水(7 2 μ L、4 m m o l)、所定の溶媒 0 . 5 m L を加えて密閉した。そして 8 0 で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【 0 0 8 7 】

10

20

【表 10 (1)】

表 10. 錯体触媒系の触媒性能^{a)}

実施例	錯体	配位子	溶媒	反応時間 (h)	アクリルアミド 収率(%)
10-1	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	3.5	>99
10-2	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	1	8
10-3	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	THF	3.5	75
10-4	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	50
10-5	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	toluene	3.5	1
10-6	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	MeOH	3.5	6
10-7	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	EtOH	3.5	4
10-8 ^{b)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	1	72
10-9 ^{c)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	3.5	22
10-10 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	THF	3.5	34
10-11 ^{c) d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	THF	3.5	19
10-12 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	2-propanol	3.5	32
10-13 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	1,2-dimethoxyethane	3.5	29
10-14 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	toluene	3.5	28
10-15 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	MeOH	3.5	13
10-16 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	EtOH	3.5	21
10-17 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	EtOH	3.5	6
10-18 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	MeOH	3.5	3
10-19 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	toluene	3.5	4
10-20 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	4
10-21 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	8
10-22 ^{c) d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	3
10-23 ^{d)}	[Ir(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	4
10-24	[Ir(Cl)(coe)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	62
10-25	[Ir(Cl)(coe)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	EtOH	3.5	37
10-26 ^{d)}	[Ir(Cl)(coe)] ₂	亜リン酸ジエチル	EtOH	3.5	3
10-27 ^{d)}	[Ir(Cl)(coe)] ₂	亜リン酸ジフェニル	EtOH	3.5	3
10-28 ^{e)}	[Ir(OPr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	MeOH	3.5	1

【表 10 (2)】

10-29 ^{a)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	toluene	3.5	6
10-30 ^{a)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	4
10-31 ^{a)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	5
10-32 ^{a)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	3
10-33 ^{f)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	EtOH	3.5	9
10-34 ^{f)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	MeOH	3.5	56
10-35 ^{f)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	toluene	3.5	43
10-36 ^{f)c)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	toluene	3.5	36
10-36 ^{f)d)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	toluene	3.5	74
10-37 ^{f)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	3.5	66
10-38 ^{f)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	THF	3.5	68
10-39	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	48
10-40 ^{a)}	[Ir(O ⁱ Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジフェニル	2-propanol	3.5	14
10-41	[Ir(acac)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	11
10-42 ^{d)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	EtOH	3.5	19
10-43 ^{d)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	MeOH	3.5	9
10-44 ^{d)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	2
10-45 ^{d)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	4
10-46 ^{d)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	24
10-47 ^{d)c)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	4
10-48	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	EtOH	3.5	22
10-49	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	MeOH	3.5	6
10-50	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	toluene	3.5	22
10-51	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	1,2-dimethoxyethane	3.5	4
10-52	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	THF	3.5	25
10-52	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	31
10-53 ^{c)}	[Cp*IrCl ₂] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	2-propanol	3.5	2

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

【表 10 (3)】

10-54 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	EtOH	3.5	5
10-55 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	MeOH	3.5	3
10-56 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	toluene	3.5	4
10-57 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	3
10-58 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	2
10-59 ^{d)}	[Rh(Cl)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	5
10-60	[Rh(Cl)(cod)] ₂	ジフェニルホスフィンオキシド (配位子 a)	EtOH	3.5	3
10-61	[Rh(Cl)(cod)] ₂	フェニルホスフィン酸	EtOH	3.5	4
10-62	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	EtOH	3.5	6
10-63	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	MeOH	3.5	14
10-64	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	トルエン	3.5	1
10-65	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	3
10-66	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	2
10-67	[Rh(OH)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	5

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 水は 4mmol, 溶媒は 0.5mL, 触媒は金属として 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%), 配位子は 0.010mmol。反応温度 80°C, アルゴン雰囲気下で実験。^{b)} 配位子は 0.015mmol。^{c)} 水は 1.0mmol。^{d)} 触媒は金属として 0.05mmol 使用(アクリロニトリルに対して 5mol%), 配位子は 0.10mmol。^{e)} 触媒は金属として 0.025mmol 使用(アクリロニトリルに対して 2.5mol%), 配位子は 0.075mmol。^{f)} 触媒は金属として 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%), 配位子は 0.015mmol。^{g)} 空気中で実験。cod は 1,5-シクロオクタジエン、coe はシクロオクテン、acac はアセト酢酸ナトリウム基、Cp* はペンタメチルシクロペンタジエンル基を表す。

【 0 0 9 0 】

(実施例 11 - 1 ~ 11 - 4 及び比較例 11 - 1 ~ 11 - 3)

先行技術文献 (非特許文献 2 Green Chemistry 12、790 (2010)) の触媒活性と比較するための実験を行った。非特許文献 2 に記載された錯体 1af を合成した (非特許文献 2 に合成法の記載がないため、NMR データも記入した)。非特許文献 2 に記載された原料で下記の実験を行った。

【 0 0 9 1 】

アルゴン雰囲気下でシュレンク管に、(p - シメン) ルテニウムジクロリドダイマー A (0.306 g、0.50 mmol) とエトキシ (ジフェニル) ホスフィンオキシド (0.230 g、1.00 mmol) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 10 mL を加え、密栓した後、室温で 1 時間かくはんした。かくはん終了後、溶媒を減圧下で留去し、赤茶色の粉末として錯体 1af を得た (0.530 g、1.0 mmol)。

錯体 1af の NMR データ

¹H NMR (C₆D₆) 0.96 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 1.03 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.64 (s, 3H), 2.74 (q, J = 6.8 Hz, 1H), 3.96 (q, J = 5.6 Hz, 4H), 4.88 - 4.97 (m, 4H), 7.02 - 7.11 (m, 6H), 8.21 - 8.27 (m, 4H) .

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 109 (s) .

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 11. ルテニウム系触媒の性能^{a)}

実施例・比較例	錯体	添加物	溶媒	ニトリル	温度 (°C)	反応時間 (h)	アミド収率(%)
実施例 11-1	B	なし	水	ベンゾニトリル	100	2	98
実施例 11-2	B	TritonX114	水	ブチロニトリル	100	2	84
実施例 11-3	B	TritonX114	水	ブチロニトリル	100	7	98
実施例 11-4	B	TritonX114	EtOH	ベンゾニトリル	80	3.5	>99
比較例 11-1	1af ^{b)}	なし	水	ベンゾニトリル	100	2	5
比較例 11-2	1af ^{b)}	なし	EtOH	ベンゾニトリル	80	3.5	19
比較例 11-3	1af ^{b)}	TritonX114	水	ブチロニトリル	100	7	15
比較例 11-4	1af ^{b)}	なし	2-propanol	アクリロニトリル	80	3.5	0

^{a)}ニトリル類は 0.075 mmol, 錯体は 0.00375 mmol, 水は 4 mmol, 溶媒は 0.5 mL, 添加物は 0.075 mmol 使用。アルゴン雰囲気下で実験。^{b)} Green Chemistry 12, 790 (2010)に記載の化合物 1af。

【 0 0 9 3 】

実施例 11 - 1 ~ 11 - 4 及び比較例 11 - 1 ~ 11 - 3 を対比すると、実施例 11 - 1 ~ 11 - 4 の実験では、非特許文献 2 に記載された錯体 1 a f を使用した実験に比べて格別顕著な効果の相違があることがわかる。また、実施例 1 - 8 及び実施例 3 - 1 と比較例 11 - 4 を対比すると、実施例 1 - 8 及び実施例 3 - 1 の実験では、非特許文献 2 に記載された錯体 1 a f を使用した実験に比べて格別顕著な効果の相違があることがわかる。

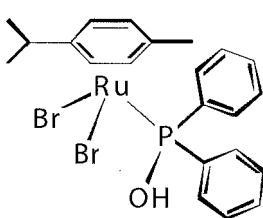
【 0 0 9 4 】

(実施例 12 - 1 ~ 12 - 9)

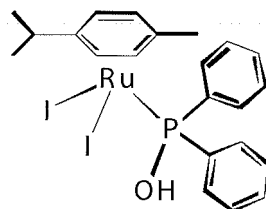
以下に示す錯体 J、K、L を用いるアクリロニトリルの水和反応の実験を行った。結果を表 12 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 (金属として 0.005 mmol)、所定量の配位子、アクリロニトリル (67 µL、1 mmol)、水 (72 µL、4 mmol)、所定の溶媒 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 度で 3.5 時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【 0 0 9 5 】

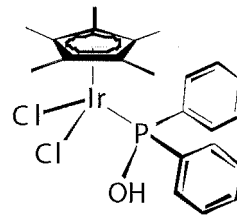
【化 15】



J



K



L

【 0 0 9 6 】

錯体 J の NMR データ

¹H NMR (C₆D₆) 0.84 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.76 (s, 3H), 2.71 (quin, J = 6.8 Hz, 1 H), 4.96 (m, 4H), 7.00 - 7.30 (m, 6H), 7.50 - 7.57 (m, 2H), 7.87 - 7.93 (m, 2H).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 102.4 (s).

錯体 K の NMR データ

¹H NMR (C₆D₆) 0.87 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.88 (s, 3H), 3.03 (quin, J = 6.8 Hz, 1 H), 4.95 - 5.02 (m, 4H), 6.98 - 7.12 (m, 6H), 7.50 - 7.57 (m, 2H), 7.98 - 8.02 (m, 2H).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 100.8 (s).

10

20

30

40

50

錯体LのNMRデータ

 ^1H NMR (C_6D_6) 1.25 (s, 15H), 7.07 - 7.13 (m, 6H), 7.80 - 7.86 (m, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) 74.2 (s).

【 0 0 9 7 】

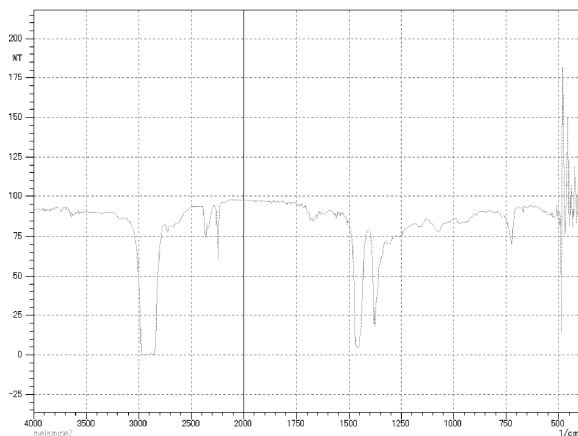
【 表 1 2 】

表 12. 錯体 J, K, L の触媒性能^{a)}

実施例	錯体	溶媒	水の量(mmol)	温度(°C)	反応時間(h)	アクリルアミド収率(%)
12-1	J	2-propanol	4	80	3.5	>99
12-2	J	水	4	80	3.5	50
12-3	K	2-propanol	4	80	3.5	>99
12-4	K	EtOH	溶媒量	80	3.5	88
12-5	K	水	4	80	3.5	80
12-6	L	2-propanol	4	80	3.5	35
12-7	L	トルエン	4	80	3.5	20
12-8	L	EtOH	4	80	3.5	28
12-9	L	水	4	80	3.5	20

^{a)} アクリロニトリルは 1mmol, 溶媒は 0.5mL, ルテニウム錯体は 0.005mmol 使用(アクリロニトリルに対して 0.5mol%)。アルゴン雰囲気下で実験。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 233/05 (2006.01) C 0 7 C 233/05

(56)参考文献 特開平 2 - 4 2 0 9 3 (J P , A)
Inorganic Chemistry , 1988, Vol.27, No.20 , p.3500-3506
J. CHEM. RESEARCH (S) , 1995, No.9 , p.344
Inorganic Chemistry , 2004, Vol.43, No.16 , p.4921-4926
J. CHEM. SOC. DALTON TRANS. , 1991, No.12 , p.3349-3358

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 3 1 / 2 2
B 0 1 J 3 1 / 2 4
C 0 7 C 2 3 1 / 0 6
C 0 7 C 2 3 3 / 0 5
C 0 7 C 2 3 3 / 0 9
C 0 7 C 2 3 3 / 6 5
C A / R E G I S T R Y (S T N)