

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/017966

発行日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(43) 国際公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00 C S P A	4 G 1 6 9
C07C 231/06 (2006.01)	C07C 231/06	4 H 0 0 6
C07C 233/09 (2006.01)	C07C 233/09 B	4 H 0 5 0
C07C 233/65 (2006.01)	C07C 233/65	
C07C 233/05 (2006.01)	C07C 233/05	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-527726 (P2012-527726)	(71) 出願人 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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2011/067531	
(22) 国際出願日 平成23年7月29日(2011.7.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-174025 (P2010-174025)	(74) 代理人 110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(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)	(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

最終頁に続く

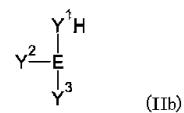
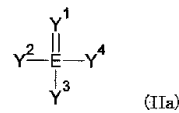
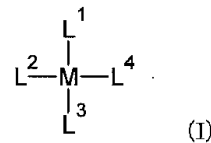
(54) 【発明の名称】 金属錯体化合物及び当該金属錯体化合物を利用したアミド類の製造方法

(57) 【要約】

本発明の課題は、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）が有する製造時の原理的な制約のない錯体触媒を提供することである。本発明に係る触媒は、下記一般式（I）で表される金属錯体化合物を含有する。

式（I）中、Mはルテニウム等の金属イオンを表し、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塩素等を表し、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。

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、アリール基等を表し、Hは水素原子を表す。

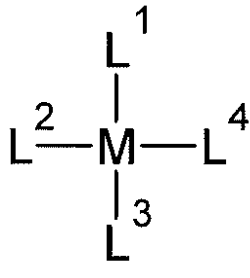


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される金属錯体化合物。

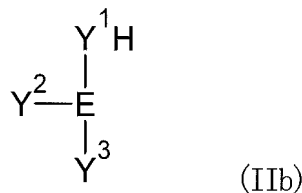
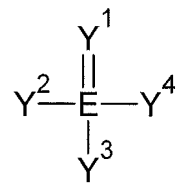
【化 1】



10

(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、 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ールオキシ基を表し、 L^4 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】



20

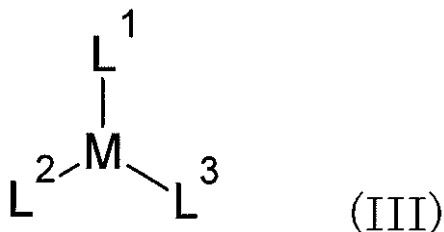
(式 (IIa) 及び (IIb) 中、E はリン又はヒ素を表し、 Y^1 は酸素又は硫黄を表し、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、H は水素原子を表す。)

30

【請求項 2】

下記一般式 (III)

【化 3】



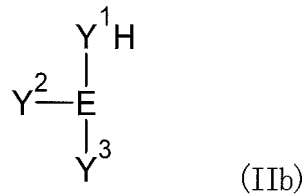
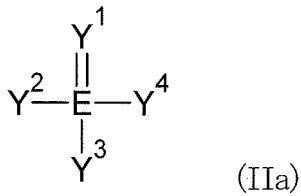
40

(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 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。)

で表される化合物と、

下記一般式 (IIa) 又は (IIb)

【化 4】



(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。

10

【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に記載の金属錯体化合物又は請求項2に記載の複合体。

【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に記載の金属錯体化合物又は請求項2に記載の複合体。

20

【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に記載の金属錯体化合物又は請求項2に記載の複合体。

【請求項 6】

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に記載の金属錯体化合物又は請求項2に記載の複合体。

30

【請求項 7】

請求項1に記載の金属錯体化合物又は請求項2に記載の複合体を含む触媒。

【請求項 8】

請求項7に記載の触媒であって、水和反応に用いられる水和触媒。

【請求項 9】

さらに反応促進剤を含む、請求項8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、置換基を有していてもよい脂肪族アルコール、置換基を有していてもよい芳香族アルコール、置換基を有していてもよい脂肪族カルボン酸又は置換基を有してい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。

40

【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(II)で表される化合物

50

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 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 8 ~ 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

、を含むことを特徴とする、アミドの製造方法。

10

【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。

【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】

20

【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】

【0002】

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。

30

【0003】

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。

【0004】

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。

40

【0005】

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、より低温で熱工

50

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）。

【0006】

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。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開昭61-076447号公報

【特許文献2】特開昭53-039409号公報

【特許文献3】W096/030379号公報

【特許文献4】特開2008-088153号公報

【特許文献5】特開2009-023925号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Chemical Record, 2001, 1, 152

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

20

【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】

【0009】

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】

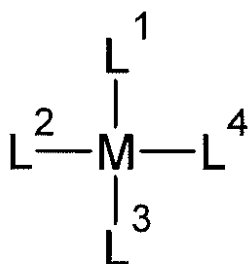
30

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】



40

【0012】

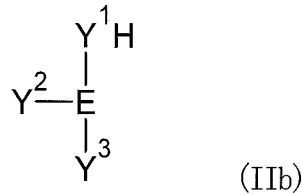
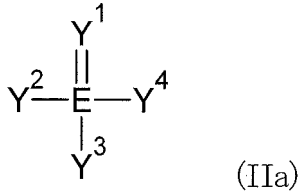
(式(I)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、L¹は置換基を有していてもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、L²及びL³はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリーロキシ基を表し、L⁴はリン又は

50

ヒ素を介してMに結合した下記一般式 (I I a) 又は (I I b) で表される化合物である。
)

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 4 】

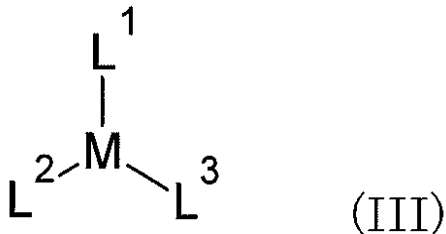
(式 (I I a) 及び (I I b) 中、 E はリン又はヒ素を表し、 Y¹ は酸素又は硫黄を表し、 Y²、 Y³、 及び Y⁴ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 H は水素原子を表す。) かかる金属錯体化合物は、高い触媒活性を有し、安価でかつ固体触媒法 (微量の銅イオン混入の問題等) や生体触媒法 (多量の水や菌体の活性保持の問題等) が有するアミド製造時の原理的な制約なく、触媒として用いることができる。

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

20

【 0 0 1 5 】

【 化 3 】



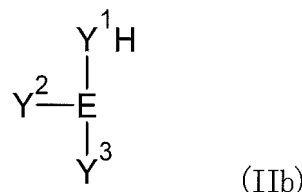
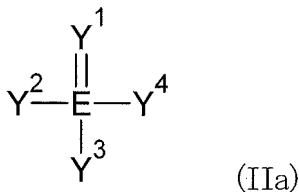
30

【 0 0 1 6 】

(式 (I I 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 (I I I) で表される化合物は会合体を形成していてもよい。)

【 0 0 1 7 】

【 化 4 】



40

【 0 0 1 8 】

(式 (I I a) 及び (I I b) 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。)

50

(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。

(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、のいずれかであってもよい。

(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

10

20

30

40

50

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。

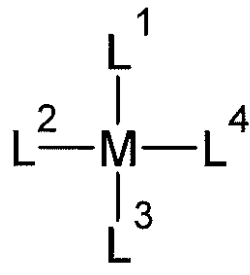
10

【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】

【化5】



20

【0024】

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、アニソール、ナフタレン、メチルナフタレン、シクロオクタテトラエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチルシクロペンタジエン、1,4-ジメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、インデン、メチルインデン等を挙げるができる。

30

【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Mと結合するが、一般式（I）中のMとL¹とを結ぶ線はこれらいずれの場合の結合も包含している。

40

【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ーロキシ基を表す。上記アルコキシ基又はアリーロキシ基としては、例えば一般式-O Rで表さ

50

れる基または -OCOR で表される基 (アシルオキシ基) を挙げる事ができる。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、アリールオキシ基からなる群から選ばれる。具体的には、置換基を有してい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、置換基を有していてもよいアシルオキシ基としては -OCOC₂H₅、-OCOC₃H₇、-OCOCF₃、-OCOC₆H₅、-OCOC₆F₅ 等を挙げる事ができる。さらに、L² 及び / 又は L³ として、置換基を有してい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事ができる。置換基を有してい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、ヘキサフルオロアセチルアセトナト基等を挙げる事ができる。また、L² 及び L³ の他の例として、-OSO₂CF₃、-OSO₂CH₃ 等を挙げる事もできる。

10

20

30

40

50

【0028】

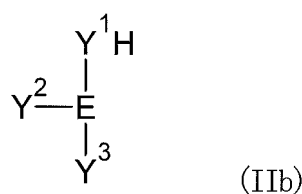
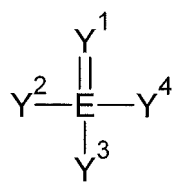
前記 M と L² 及び L³ との結合も、共有結合、イオン結合又は配位結合のいずれであってもよい。一般式 (I) 中の M と L² 及び L³ とを結ぶ線は、当該 M と L² 及び L³ とが上記いずれかで結合していることを示し、L² 及び L³ が単座配位であることに限定されるものではない。たとえば、L² がアセチルアセトナト基等は、2つの酸素原子で二座配位子として M に配位結合するが、一般式 (I) 中の M と L² とを結ぶ線はそのような場合の結合も包含している。

【0029】

L⁴ 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】



【0031】

一般式 (IIa) 及び (IIb) における E はリン又はヒ素を、Y¹ は酸素又は硫黄を表す。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 (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、等を挙げる事ができる。

10

【0033】

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。

【0034】

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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romid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romidジエチルヒドロキシホスフィン、ヘキサ

20

30

40

50

ルイリジウムジヨーゾジメ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メ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ブロミドジメ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メチ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メチ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メチ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ゾジメ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メ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ブロミドジメ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メ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メチルヒドロキシホスフィン、インデニルイリジウムジブロミドジメ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メ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ブ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、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ブ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ブ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ブ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ブ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

20

30

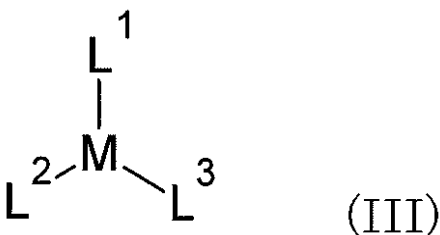
40

【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確認されない、混合物の状態であっても、触媒活性を発揮することができる。

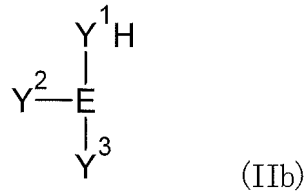
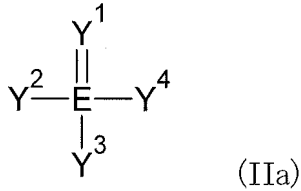
【0036】

【化7】



【0037】

【化 8】



【 0 0 3 8 】

式 (I I I) 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 (I I I) 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 (I I I) 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。

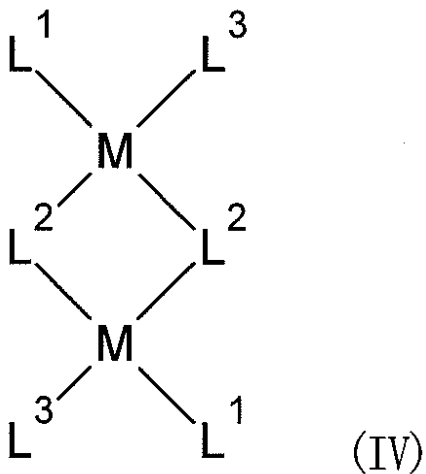
10

【 0 0 3 9 】

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

【 0 0 4 0 】

【化 9】



20

30

【 0 0 4 1 】

一般式 (I I I) 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

40

50

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テニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエン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テニウムジプロミド、メチルシクロペンタジエンルテニウムジプロミド、ペンタメチルシクロペンタジエンルテニウムジプロミド、ピロリルルテニウムジプロミド、メチルピロリルルテニウムジプロミド、シクロペンタジエンルテニウムジヨージド、メチルシクロペンタジエン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テニウムジフルオリド、メチルシクロペンタジエン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、シクロペンタジエンルテニウムジヒドリド、メチルシクロペンタジエン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ン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。

10

20

30

40

50

【0042】

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

リド、メチルシクロペンタジエニルオスミウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスミウムジクロリド、ピロリルオスミウムジクロリド、メチルピロリルオスミウムジクロリド、シクロペンタジエニルオスミウムジブロミド、メチルシクロペンタジエニルオスミウムジブロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスミウムジブロミド、ピロリルオスミウムジブロミド、メチルピロリルオスミウムジブロミド、シクロペンタジエニルオスミウムジヨージド、メチルシクロペンタジエニルオスミウムジヨージド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスミウムジヨージド、ピロリルオスミウムジヨージド、メチルピロリルオスミウムジヨージド、シクロペンタジエニルオスミウムジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルオスミウムジフルオリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスミウムジフルオリド、ピロリルオスミウムジフルオリド、メチルピロリルオスミウムジフルオリド、シクロペンタジエニルオスミウムジヒドリド、メチルシクロペンタジエニルオスミウムジヒドリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルオスミウムジヒドリド、ピロリルオスミウムジヒドリド、メチルピロリルオスミウムジヒドリドが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 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ブロミド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジブロミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジブロミド、ピロリルロジウムジブロミド、メチルピロリルロジウムジブロミド、シクロペンタジエニルロジウムジヨージド、メチルシクロペンタジエニルロジウムジヨージド、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウムジヨージド、ピロリルロジウムジヨージド、メチルピロリルロジウムジヨージド、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

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 -ヒドロキシ) イリジウム、シクロオクタジエン (μ -メトキシ) イリジウム、シクロオクタジエン (μ -エトキシ) イリジウム、シクロオクタジエン (μ -イソプロポキシ) 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 -ヒドロキシ) イリジウムダイマー、ビスシクロオクテン (μ -メトキシ) イリジウム、ビスシクロオクテン (μ -エトキシ) イリジウム、ビスシクロオクテン (μ -イソプロポキシ) 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 -ヒドロキシ) イリジウム、ビスエチレン (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) 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) 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。

【0045】

10

20

30

40

50

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。

【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)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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

経済性の観点から不利益がある。

【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。

10

【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。

20

【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。

30

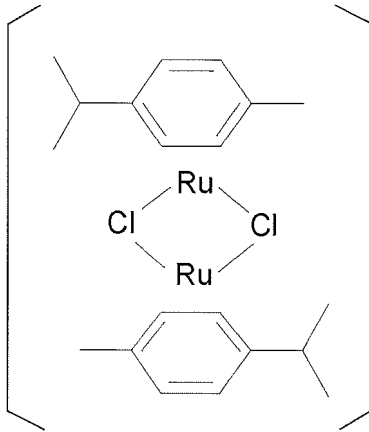
【0056】

(実施例1-1~1-12)

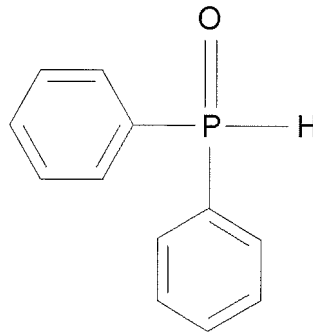
アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、以下に示す錯体A(Ruとして0.005mmol)、配位子a(0.01mmol)、アクリロニトリル(67 μ L、1mmol)、所定量の水、溶媒0.5mLを加えて密閉した。そして所定温度で所定時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。このアクリロニトリルの水和反応の結果を表1-1に示す。

【0057】

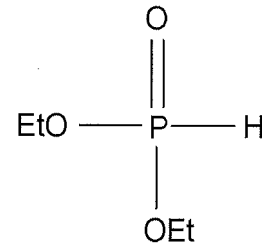
【化 1 0】



A



a



b

10

【 0 0 5 8】

【表 1 - 1】

表1-1. 錯体 A と配位子 a から成る触媒の性能^{a)}

20

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

30

^{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。

40

【 0 0 5 9】

(実施例 1 - 13 ~ 1 - 14)

表 1 - 2 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 12 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。

【 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。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

【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。

【 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) 。

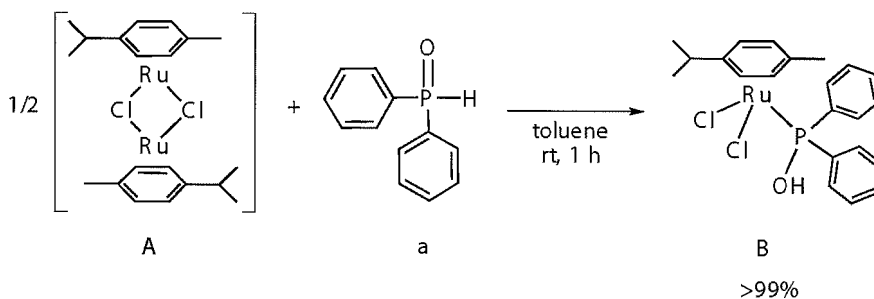
【 0 0 6 6 】

錯体 B の N M R データ ;

¹H NMR (C₆D₆) 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). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆) 105.4(s).

【 0 0 6 7 】

【化 1 1】



【 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 . 0 0 5 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 8 0 °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。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】

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

^{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 . 0 0 5 m m o l)、所定量の添加物、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)、溶媒としてトルエン 0 . 5 m L を加えて密閉した。そして 8 0 ° C 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。

【 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 NMR データ

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$ 4.40 (d, 6H), 7.08 - 7.19(m, 6H), 7.75 - 7.81(m, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) 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 mmol) とジフェニルホスフィンオキシド (0 . 4 0 g、 2 . 0 0 mmol) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 4 0 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以下に示す錯体 D を得た (1 . 0 7 g、 1 . 0 0 mmol) 。

錯体 D の NMR データ

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$ 1.55 (m, 18H), 7.00 - 7.19(m, 6H), 7.75 - 7.90(m, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) 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 mmol) とジ n - ブチルホスフィンオキシド (0 . 1 6 g、 1 . 0 0 mmol) を加えた。シリンジで、脱気及び脱水したトルエン 4 0 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以下に示す錯体 E を得た (0 . 4 6 g、 1 . 0 0 mmol) 。

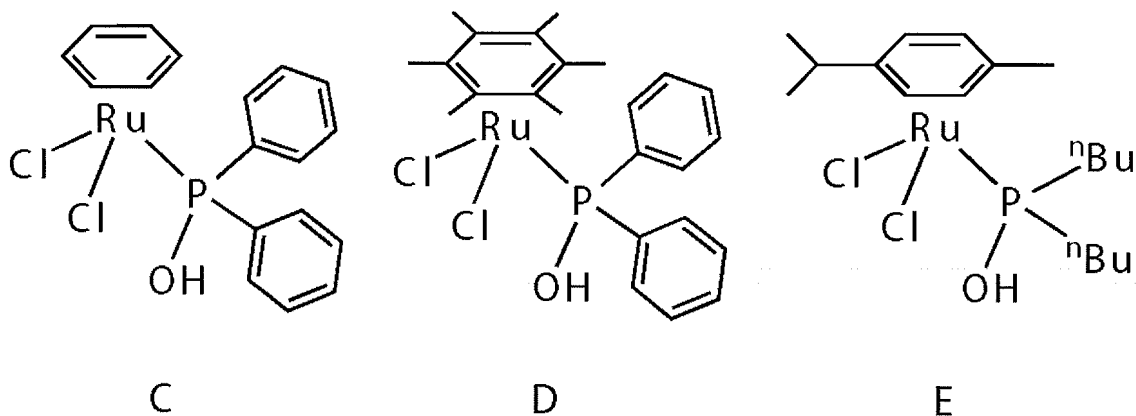
錯体 E の NMR データ

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$ 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).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) 121.4(s).

【 0 0 7 3 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 4 】

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 . 0 0 5 mmol)、アクリロニトリル (6 7 μL 、 1 mmol)、所定量の水、溶媒 0 . 5 mL を加えて密閉した。そして 8 0 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 7 5 】

10

20

30

40

【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)。

10

【0076】

(実施例 6 - 1 ~ 6 - 4)

20

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 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。

【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

30

^{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%)。

【0078】

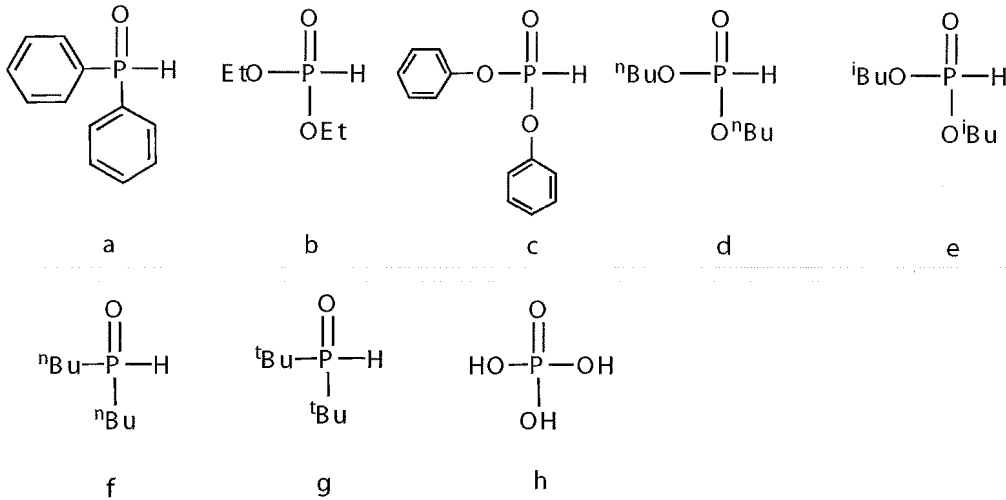
(実施例 7 - 1 ~ 7 - 11)

40

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 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 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。

【0079】

【化 1 3】



10

【 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

20

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】

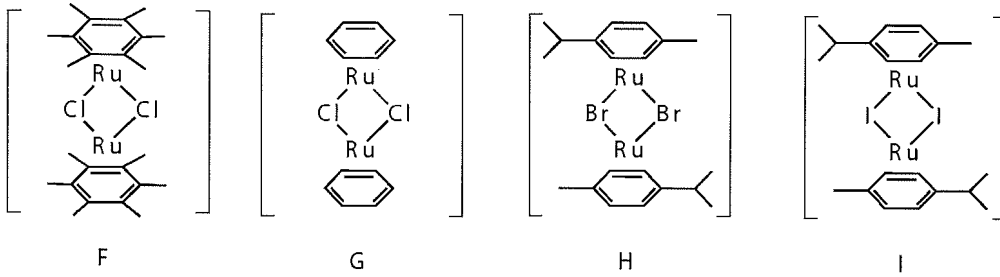
(実施例 8 - 1 ~ 8 - 2 3)

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 0.005 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。

40

【 0 0 8 2】

【化 1 4】



【 0 0 8 3】

【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 ^o 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%)。

【 0 0 8 4】

(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 0.005 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 で所定時間加熱

10

20

30

40

50

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 5 】

【 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	ベンゾニトリル	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

10

20

30

40

【表 10 (2)】

10-29 ^{e)}	[Ir(O'Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	toluene	3.5	6
10-30 ^{e)}	[Ir(O'Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	1,2-dimethoxyethane	3.5	4
10-31 ^{e)}	[Ir(O'Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	THF	3.5	5
10-32 ^{e)}	[Ir(O'Pr)(cod)] ₂	亜リン酸ジエチル	2-propanol	3.5	3
10-33 ^{f)}	[Ir(O'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'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'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'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'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'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'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'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 ^{e)}	[Ir(O'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

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)} 空气中で実験. cod は 1,5-シクロオクタジエン, coe はシクロオクテン, acac はアセトルアセトナト基, Cp* はペンタメチルシクロペンタジエニル基を表す。

【0090】

(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。

【0091】

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).

【0092】

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。

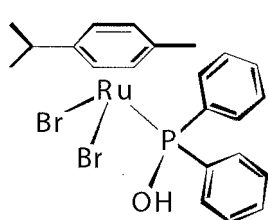
【 0 0 9 4 】

(実施例 12-1 ~ 12-9)

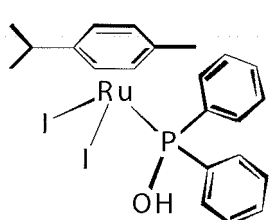
以下に示す錯体 J、K、L を用いるアクリロニトリルの水和反応の実験を行った。結果を表 12 にまとめた。アルゴン雰囲気下で、ネジ式のガラス製試験管に、錯体 (金属として 0.005 mmol)、所定量の配位子、アクリロニトリル (67 µL、1 mmol)、水 (72 µL、4 mmol)、所定の溶媒 0.5 mL を加えて密閉した。そして 80 度で 3.5 時間加熱した。ガスクロマトグラフ装置でアクリルアミドの収率を算出した。

【 0 0 9 5 】

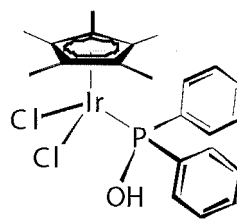
【化 15】



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, 1H), 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, 1H), 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)}

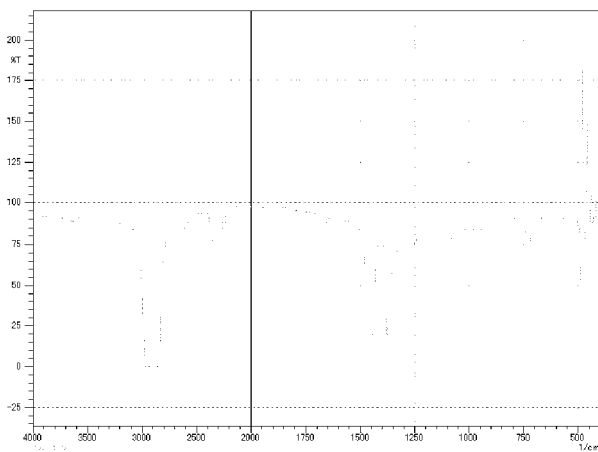
実施例	錯体	溶媒	水の量(mmol)	温度(°C)	反応時間(h)	アクリルアミド収率(%)
12-1	J	2-propanol	4	80	3.5	>99
12-2	J	水	4	80	3.5	50
12-3	K	2-propanol	4	80	3.5	>99
12-4	K	EtOH	溶媒量	80	3.5	88
12-5	K	水	4	80	3.5	80
12-6	L	2-propanol	4	80	3.5	35
12-7	L	トルエン	4	80	3.5	20
12-8	L	EtOH	4	80	3.5	28
12-9	L	水	4	80	3.5	20

^{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。

10

20

【 図 1 】



【手続補正書】

【提出日】平成24年4月6日(2012.4.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

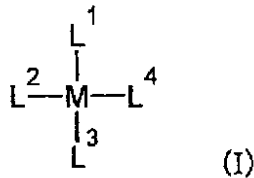
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

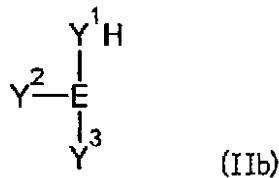
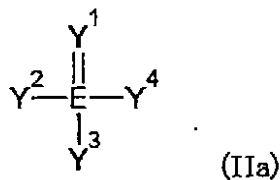
下記一般式(I)で表される金属錯体化合物を含む、水和反応に用いられる水和触媒。

【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、 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、置換基を有していてもよいアルコキシ基又は置換基を有していてもよいアリールオキシ基を表し、 L^4 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】

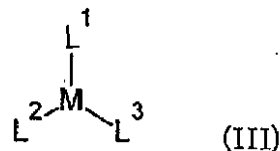


(式(IIa)及び(IIb)中、Eはリン又はヒ素を表し、 Y^1 は酸素又は硫黄を表し、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換基及び炭素以外のヘテロ原子を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基又は置換基を有していてもよいアリールオキシ基を表し、Hは水素原子を表す。)

【請求項2】

下記一般式(III)

【化3】

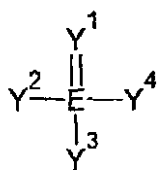


(式(III)中、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金からなる群より選ばれる金属イオンを表し、 L^1 は置換基を有していてもよい炭素数1~30の環状又は非環状の中性又は-1価の不飽和炭化水素基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基又は置換基を有していてもよいアリールオキシ基を表し、ただしMの価数が+1及び+2のときは L^3 は存在しない場合があり、一般式(III)で表される化合物は会合体を形成していてもよい。)

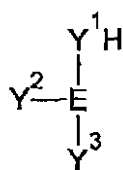
で表される化合物と、

下記一般式 (I I a) 又は (I I b)

【化 4】



(IIa)



(IIb)

(式 (I I a) 及び (I I b) 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。

【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 (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リー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。

【請求項 7】

(削除)

【請求項 8】

(削除)

【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、置換基を有していてもよい脂肪族アルコール、置換基を有していてもよい芳香族アルコール、置換基を有していてもよい脂肪族カルボン酸又は置換基を有してい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。

【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、
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。

【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。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F19/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07C231/06(2006.01)i, C07C233/05(2006.01)i, C07C233/09(2006.01)i, C07C233/65(2006.01)i, C07F9/142(2006.01)i, C07F9/145(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F19/00, B01J31/22, C07C231/06, C07C233/05, C07C233/09, C07C233/65, C07F9/142, C07F9/145, C07F9/53, C07F15/00, C07F17/00		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KLAUI, W. et al., "(Hexamethylbenzene)ruthenium (II) Complexes: Synthesis and Coordination Chemistry of a Novel Tridentate Ligand with an O,O,Cl Donor Set", Inorganic Chemistry, 1988, Vol.27, No.20, p.3500-3506, ISSN: 0020-1669, particularly, page 3503	1-3, 5, 6 7
X Y	VALDERRAMA, M. et al., "Cationic Homo- and Hetero-binuclear Ruthenium(II)-Rhodium(III) Complexes with Dimethyl Phosphonate and Halides as Bridging Ligands", J. CHEM. RESEARCH (S), 1995, No.9, p.344, ISSN: 0308-2342	1-3, 5, 6 7
<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	"I"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
Date of the actual completion of the international search 05 October, 2011 (05.10.11)		Date of mailing of the international search report 18 October, 2011 (18.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CHAN, E. Y. Y. et al., "Chiral Bisphosphinite Metalloligands Derived from a P-Chiral Secondary Phosphine Oxide", Inorganic Chemistry, 2004, Vol.43, No.16, p.4921-4926, ISSN: 0020-1669, complex 10	1-3, 5, 6 7
Y A	JP 2-42093 A (BASF AG.), 13 February 1990 (13.02.1990), claims; page 3, upper left column, lines 4 to 8 & US 4999443 A & US 5103065 A & EP 345653 A2 & DE 3819487 A & DE 58908552 C	7 4, 8-16
A	HUNTER, G. et al., "Observation of Slowed Rotation about the η^6 -Arene-Chromium Bond in the Tripodal Chromium Complexes of the Trimers of Bicyclo[2.2.1]hept-2-yne: Intramolecular Rotational Barriers in Organometallic Complexes and their Correlation with Internal Non-bonding Interactions and Structural Changes", J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., 1991, No.12, p.3349-3358, ISSN: 0300-9246, p.3350, complex 38	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067531

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07F15/00(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 6 7 5 3 1									
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, B01J31/22(2006.01)i, C07C231/06(2006.01)i, C07C233/05(2006.01)i, C07C233/09(2006.01)i, C07C233/65(2006.01)i, C07F9/142(2006.01)i, C07F9/145(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C07F17/00(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, B01J31/22, C07C231/06, C07C233/05, C07C233/09, C07C233/65, C07F9/142, C07F9/145, C07F9/53, C07F15/00, C07F17/00											
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>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011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	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 請求項の番号									
X Y	KLAUI, W. et al., "(Hexamethylbenzene)ruthenium(II) Complexes: Synthesis and Coordination Chemistry of a Novel Tridentate Ligand with an O,O,Cl Donor Set", Inorganic Chemistry, 1988, Vol. 27, No. 20, p. 3500-3506, ISSN: 0020-1669, 特に p. 3503	1-3, 5, 6 7									
X Y	VALDERRAMA, M. et al., "Cationic Homo- and Hetero-binuclear Ruthenium(II)-Rhodium(III) Complexes with Dimethyl Phosphonate and Halides as Bridging Ligands", J. CHEM. RESEARCH (S), 1995, No. 9, p. 344, ISSN: 0308-2342	1-3, 5, 6 7									
<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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 05.10.2011		国際調査報告の発送日 18.10.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 爾見 武志	4H 9547								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 6 7 5 3 1

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 請求項の番号
X Y	CHAN, E. Y. Y. et al., "Chiral Bisphosphinite Metalloligands Derived from a P-Chiral Secondary Phosphine Oxide", Inorganic Chemistry, 2004, Vol.43, No.16, p.4921-4926, ISSN: 0020-1669, 錯体 10	1-3, 5, 6 7
Y A	JP 2-42093 A (ビーイーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.02.13 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第4-8行 & US 4999443 A & US 5103065 A & EP 345653 A2 & DE 3819487 A & DE 58908552 C	7 4, 8-16
A	HUNTER, G. et al., "Observation of Slowed Rotation about the η^6 -Arene-Chromium Bond in the Tripodal Chromium Complexes of the Trimers of Bicyclo[2.2.1]hept-2-yne: Intramolecular Rotational Barriers in Organometallic Complexes and their Correlation with Internal Non-bonding Interactions and Structural Changes", J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., 1991, No.12, p.3349-3358, ISSN: 0300-9246, p.3350 錯体 38	1, 2

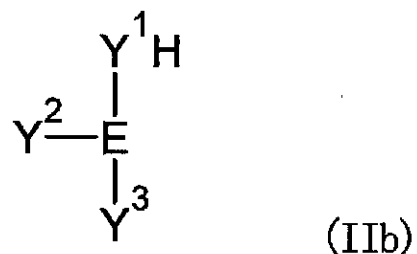
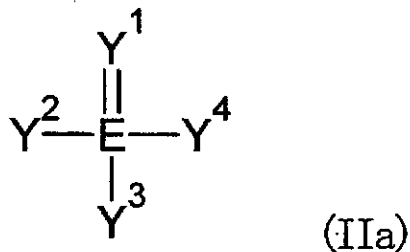
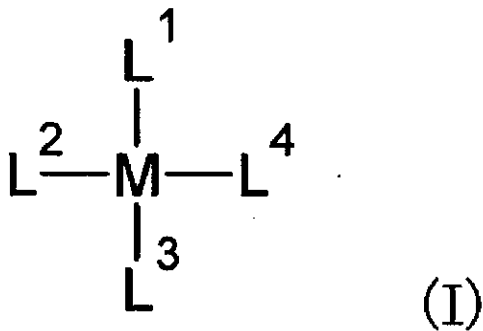
フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 31/24 (2006.01)	B 0 1 J 31/24	Z
B 0 1 J 31/22 (2006.01)	B 0 1 J 31/22	Z
C 0 7 F 9/46 (2006.01)	C 0 7 F 9/46	
C 0 7 F 9/142 (2006.01)	C 0 7 F 9/142	
C 0 7 F 9/145 (2006.01)	C 0 7 F 9/145	

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

Fターム(参考) 4G169 AA06 AA08 BA21A BA21B BA27A BA27B BC70A BC70B BC74A BC74B
 BE26A BE26B BE29A BE29B BE37A BE37B CB23 DA02 FB05 FB77
 4H006 BC19 BE60 BV21 BV32 BV33 BV71
 4H050 AA01 AA03 AB40 WB11 WB16 WB17 WB21

【要約の続き】



(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。