

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011年1月27日(27.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

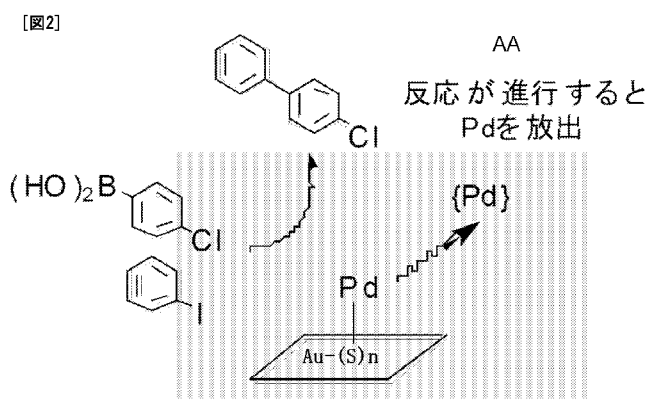
WO 2011/010610 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 31/26 (2006.01) C07C 43/225 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01) C07C 201/12 (2006.01)  
C07C 2/82 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)  
C07C 15/52 (2006.01) C07C 231/12 (2006.01)  
C07C 15/54 (2006.01) C07C 231/14 (2006.01)  
C07C 17/263 (2006.01) C07C 233/08 (2006.01)  
C07C 25/18 (2006.01) C07D 491/113 (2006.01)  
C07C 41/30 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/062065
- (22) 国際出願日: 2010年7月16日(16.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-170507 2009年7月21日(21.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 株式会社フルヤ金属(FURUYA METAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目37番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 有澤 光弘 (ARISAWA, Mitsuhiro). 周東 智 (SHUTO, Satoshi). 星谷 尚亨 (HOSHIYA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目37番5号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 今下 勝博, 外 (IMASHITA, Katsuhiko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目12番5号 瀬戸ロビル3階 アイ知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, ID, 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.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST PRECURSOR, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, METHOD FOR USING THE SAME, AND REACTOR THAT USES THE SAME

(54) 発明の名称: 触媒前駆体、その製造方法、その使用方法及びそれを用いたリアクター



AA Pd RELEASED AS REACTION PROCEEDS

(57) Abstract: Provided is a catalyst precursor, which has excellent safety and stability, has a high stable activity retention rate, is capable of repeated use, has a high reaction recovery rate, and is easily worked into various shapes. The catalyst precursor comprises a catalytic metal compound supported on a structure wherein the entire structure is formed from gold or a gold alloy wherein the primary component is gold and wherein the surface has been modified with elemental sulfur, or a structure wherein at least the surface is formed from gold or a gold alloy wherein the primary component is gold and wherein the surface has been modified with elemental sulfur. Photoelectron spectroscopy of the catalyst precursor reveals a peak derived from the catalytic metal compound, as well as a peak derived from sulfur wherein the peak of the sulfur 1s orbital is within a range of 2470 eV ± 2 eV in terms of the peak top position.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/010610 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、安全性と安定性に優れ、安定性活性保持率が高く、繰り返し使用が可能であり、反応の収率が高く、かつ、各種形状に加工が容易な触媒前駆体を提供することを目的とする。本発明に係る触媒前駆体は、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体と、該構造体に担持された触媒金属化合物とを有する触媒前駆体において、該触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、前記触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄 1 s 軌道のピークが、ピークトップ位置で  $2470 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$  の範囲に見出せることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：

### 触媒前駆体、その製造方法、その使用方法及びそれを用いたリアクター 技術分野

[0001] 本発明は、硫黄修飾された金表面に触媒金属化合物が担持された「金 - 硫黄 - 触媒金属」の3成分を有する硫黄修飾金構造体担持型金属化合物である、触媒前駆体及びその製造方法に関し、さらにその使用方法及びそれを用いたリアクターに関する。

### 背景技術

[0002] 有機金属錯体を用いる化学反応は、炭素と炭素、又は、炭素とヘテロ原子との間に新たな結合を簡便に構築することを可能とし、創薬化学・有機合成化学をはじめに、様々な化学分野で広く用いられている。本発明者らは、以前よりルテニウム、パラジウム、希土類金属イッテルビウムなどの金属の有機金属錯体を用いる新規反応の開発と生物活性化合物の合成を展開し、得られた知見を報告してきた。

[0003] しかし、有機金属錯体を用いる反応では、有機金属錯体の安定性の問題もあるが、反応後の反応生成物中に残存する微量金属の除去が大きな問題となっている。残存微量金属は、人体に有害であり、化合物の機能を低下させるから、この問題は特に、医薬品及び電子材料を合成するファインケミカルにおいて解決が急務になっている（例えば、非特許文献1を参照。）。また、近年高まっている環境調和型プロセス開発要請の視点から見ると、工業規模で有機金属錯体を使用する場合は、生成物に混入する微量金属の除去の問題だけでなく、使用する金属触媒の金属の有効利用及び回収、又は金属を含有する廃液の処理などに大きな問題があった。

[0004] このような有機金属錯体が有する諸問題を解決する方法の1つに、有機金属錯体を担持固体に担持させる方法がある。これまで様々な固体担持型有機金属触媒が開発されており、その中でも担持固体に活性炭、樹脂、又はポリ

マーなどが広く用いられている（例えば、非特許文献2又は3を参照。）。しかし、これらを利用した従来の固体担持型有機金属触媒では、担持固体から微量に金属が漏洩してしまう。さらに、樹脂又はポリマーを用いた担持型触媒では、担持固体に生成物等が吸着されてしまい、効率よく生成物を回収することが困難な場合がある。このような現状にあり、担持型触媒開発では、従来のものに代わる担持固体及び担持方法の開発が望まれている。このような背景のもと、本発明者らは、「半導体 - 硫黄 - 金属」の3成分構造を構築することで、より強固に触媒金属を担持させることを試みてきた。すなわち、半導体、金属、絶縁体などの基板表面を結合子となる硫黄で修飾し、その硫黄を利用して有機金属錯体を担持させることによって、より安定で、金属の漏洩が少なく、再利用可能な触媒活性を有する新たな触媒の開発を行ってきた。その結果、本発明者らは、ガリウム砒素（001）基板の表面を硫黄修飾した基板に、有機金属錯体を担持可能であることを見出し、当該有機金属錯体の漏洩する金属の量が、溝呂木 - Heck反応において、従来の担持固体に結合した有機金属基板に比べて、極少量であることを見出してきた（例えば、特許文献1～3を参照。）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004 - 130258号公報
- 特許文献2：特開2005 - 270918号公報
- 特許文献3：特開2007 - 54790号公報
- 特許文献4：特開2007 - 266477号公報
- 特許文献5：特開2002 - 53312号公報
- 特許文献6：特開2001 - 192874号公報
- 特許文献7：特開2007 - 332441号公報

### 非特許文献

- [0006] 非特許文献1：C. E. Garrett, K. Prasad, Adv. Synth. Catal. 346, 889, (2004)

非特許文献2 : N. T. S. Plan, M. Van Der Slyus, C. W. Jones, Adv. Synth. Catal, 348, 609, (2006)

非特許文献3 : L. Yin, J. Liebsher, Chem. Rev. 107, 133, (2007)

非特許文献4 : I. Davies, L. Matty, D. L. Hughes, P. J. Reider, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 10139.

非特許文献5 : B. H. Lipshutz, S. Tasler, W. Chrisman, B. pliehoff, B. Tecsche, J. Org. Chem. 2003, 68, 1177.

非特許文献6 : C. Baleizao, A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, J. Org. Chem. 2004, 69, 439.

非特許文献7 : A. Corma, D. Das, H. Garcia, A. Leyva, J. Catal. 2005, 229, 322.

非特許文献8 : J. M. Richardson, C. W. Jones, J. Catal. 2007, 251, 80.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] ガリウム砒素(001)基板の表面を硫黄で修飾した基板に有機金属錯体を結合させた硫黄修飾ガリウム砒素基板担持型触媒は、有機合成触媒反応の溝呂木 - Heck反応において、再利用が可能であり、かつ当該基板上からの漏洩金属量がこれまでの固体担持型有機金属触媒とは比べものにならないほど少なかった。さらに、板状であるため、触媒表面を溶液で容易に洗浄可能であり、生成物等の回収が非常に簡便に行えた。しかしながら、当該ガリウム砒素担持型触媒は、他の有機合成触媒反応、例えば鈴木 - 宮浦カップリング等においては低収率で、繰り返し利用も困難であった。また、当該ガリウム砒素担持型触媒の担持固体には毒性の高い砒素が含まれるため、有機金

属触媒が広く用いられている医薬品、及び電子材料合成等のファインケミカルに用いるには安全性の面で懸念がある。さらに、当該担持固体は、物理的に弱く、容易に破損しやすい上に、湿気、酸にも弱いため、扱いが難しい。そのような強度の問題もあり、反応に用いる原料によっては、高収率を維持できず、繰り返し利用しているうちに収率が低下してしまう。そして、当該ガリウム砒素担持型触媒の合成装置等への導入については、望みの形に加工が困難であるために、合成装置等への導入には適していなかった。

[0008] 前記ガリウム砒素担持型触媒についての問題点は、特許文献1～3にも見出される。特許文献1には、基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に有機金属錯体を結合させてなる表面に、有機金属錯体が結合した基板が開示されている。有機金属錯体としては、触媒活性を有するルテニウム、パラジウム、希土類金属イッテルビウム等の金属錯体、例えばテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) などのパラジウムのホスフィン錯体が開示されている。触媒反応としては、炭素-炭素結合、水素還元反応、不斉合成反応、置換反応等に有効であると開示されている。基板としてはガリウム砒素基板などの半導体基板、金などの金属基板、合成樹脂などの樹脂基板などの硫黄原子を蒸着することができる基板が開示されている。しかし、実施例に例示されたのはガリウム砒素 ( $\text{GaAs}$ ) 板状触媒による溝呂木-HECK反応のみであり、他の基板については可能性を示唆しているに過ぎない。

[0009] また特許文献2には、特許文献1と同様に、基板の表面に分子又は原子を結合又は吸着させ、前記分子又は前記原子に有機金属錯体を結合又は吸着させてなる金属触媒が開示されている。ここで板状、円筒状又はメッシュ状である上記金属触媒が開示されている。また、基板として金の例示がなされている。しかし、実施例をもって例示されたのは  $\text{Ga-As}$  板状触媒による溝呂木-HECK反応のみであり、金基板については実際に確認がなされていない。

[0010] さらに特許文献3には、基板の表面に硫黄原子を固定化し、次いで当該基

板の表面にさらに金属化合物を結合させた後、これを有機溶媒中で加熱処理することを特徴とする表面に金属化合物が結合した基板を製造する方法が開示されている。そして、その実施例10には、基板として金の薄膜を用い得ること、金の薄膜をPd(dba)<sub>2</sub>溶液に添加、加熱して得た基板結合型触媒による溝呂木-Heck反応で10回の繰り返し使用後も活性保持率が30~80%に達することが開示されている。しかし、Ga-As板状触媒には劣るものであり、実用的でなかった。また、本発明の金構造体担持型金属化合物は、後述の実施例の欄において示すように「触媒前駆体」として機能するものであるが、特許文献3の実施例10の開示された基板結合触媒は活性保持率から考えて、触媒前駆体として機能するものではないと推察される。

[0011] 基板として金を用いることは、前記の安全面の観点からは好ましいといえる。しかし、前述のとおり、特許文献1~3では基板として金を用いることの可能性が示唆されているものの、現実にはGa-As板状基板を用いた場合と比較して性能は劣り、その理由についても不明であった。一方、Ga-As板状の基板を用いたとしても、前述した硫黄修飾ガリウム砒素基板結合型有機金属錯体が有する諸問題を解決できない状況である。

[0012] 本発明は、前記諸問題を解決することを目的とし、より具体的には、安全性と安定性に優れ、安定性活性保持率が高く、繰り返し使用が可能であり、反応の収率が高く、かつ、各種形状に加工が容易な触媒前駆体を提供することを目的とする。

[0013] なお、特許文献1~3に記載の発明は「触媒」が開示されているものの、本発明の硫黄修飾金担持型触媒前駆体のような「触媒前駆体」は開示されていない。ここで触媒前駆体はそれ自体では触媒活性を示さない。例えば溶液に浸漬させられただけでも、全く触媒活性を示さない。触媒前駆体とは目的の反応に使用させられたときに、はじめて触媒活性種を放出する、いわば触媒活性種の供給体（触媒活性種が例えばパラジウムであれば、“Pd reservoir”又は“Pd container”。）である。そして当

該触媒活性種が触媒作用を奏するのである（図2を参照のこと。）。ここで、触媒活性種は可溶性の触媒活性種である。

### 課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、担持固体として毒性が低く、加工性に優れた金を使用し、かつ、当該金担体への硫黄修飾構造を、従来技術における構造とは異ならしめることで、ガリウム砒素基板結合型有機金属錯体が発揮する触媒性能を上回る触媒活性種を徐放することが可能な触媒前駆体を見出し、本発明を完成させた。具体的には、本発明に係る触媒前駆体は、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体と、該構造体に担持された触媒金属化合物とを有する触媒前駆体において、該触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、前記触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄1s軌道のピークが、ピークトップ位置で $2470\text{ eV} \pm 2\text{ eV}$ の範囲に見出せることを特徴とする。ここで、本発明に係る触媒前駆体は、前記硫黄1s軌道のピークは、単一のピークである形態を包含する。
- [0015] 本発明に係る触媒前駆体は、カロ酸を含有する溶液で表面処理がなされた、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体と、該表面処理がなされた構造体に担持された触媒金属化合物とを有することを特徴とする。
- [0016] 本発明に係る触媒前駆体は、前記カロ酸を含有する溶液が、硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液、硫黄を構成元素として含む酸を電気化学的に酸化した溶液又は過硫酸塩と硫酸とを含有する溶液である形態を包含する。
- [0017] 本発明に係る触媒前駆体は、前記溶液で表面処理がなされた構造体の表面は硫黄元素で修飾されてなり、かつ、前記触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、前記触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄



1 s 軌道のピークが、ピークトップ位置で  $2470 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$  の範囲に見出せる形態を包含する。

[0018] 本発明に係る触媒前駆体では、前記触媒金属化合物が、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム及び白金の少なくともいずれか1種を含む金属塩又は金属錯体であることが好ましい。

[0019] 本発明に係る触媒前駆体では、前記構造体が、板状、メッシュ状、円筒状、コイル状若しくは粒子状の形状又はこれらの組み合わせ形状を有することが好ましい。板状の  $\text{GaAs} (001)$  基板は、担持可能な表面積が少ないという欠点があったが、本発明は加工性に優れた金を利用することで、担持固体表面の拡大が可能である。この結果、反応収率を高めることが容易となる。

[0020] 本発明に係る触媒前駆体では、前記構造体が、複数組み合わせられて3次元的構造を形成していることが好ましい。例えば、反応釜、攪拌子、攪拌羽根などを触媒前駆体で形成することができ、反応収率などを高めることができる。

[0021] 本発明に係る触媒前駆体の製造方法は、カロ酸を含有する溶液の中に、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体を浸漬する表面処理工程と、前記構造体の表面に触媒金属化合物を結合又は吸着させる担持工程と、を有することを特徴とする。

[0022] 本発明に係る触媒前駆体の製造方法は、前記カロ酸を含有する溶液が、硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液、硫黄を構成元素として含む酸を電気化学的に酸化した溶液又は過硫酸塩と硫酸とを含有する溶液である形態を包含する。

[0023] 本発明に係る触媒前駆体の製造方法では、前記カロ酸を含有する溶液が、ピランハ (piranha) 溶液 (ピラニア (piranha) 溶液ともいう。) であることが好ましい。金担体の表面の洗浄と金表面の硫黄修飾とを同時に行うことができ、かつ、高品位の状態ですulfurを金表面に修飾させるこ

とができる。

- [0024] 本発明に係る触媒前駆体の使用方法は、溶媒に原料として又は原料の一部として、ハロゲン化炭化水素化合物を存在させた溶液中に、本発明の触媒前駆体を浸漬することによって、該触媒前駆体から触媒活性種を放出させることを特徴とする。
- [0025] 本発明に係る有機化合物の炭素 - 炭素結合形成反応は、本発明に係る触媒前駆体を用いて行う。
- [0026] 本発明に係る有機化合物の炭素 - 窒素結合形成反応は、本発明に係る触媒前駆体を用いて行う。
- [0027] 本発明に係る有機化合物の炭素 - 酸素結合形成反応は、本発明に係る触媒前駆体を用いて行う。
- [0028] 本発明に係る触媒前駆体の使用方法は、本発明に係る触媒前駆体をメッシュ状の形状の構造体とし、かつ、反応基質を溶媒に溶解した反応溶液に前記構造体を浸漬し、かつ、前記反応溶液を機械的に攪拌して、前記反応溶液が前記構造体の表面に沿う流れとメッシュの目を貫通する流れとを形成するように流動させ、反応を進めることを特徴とする。
- [0029] 本発明に係るリアクターは、本発明に係る触媒前駆体が反応部に装着されていることを特徴とする。

### 発明の効果

- [0030] 本発明に係る触媒前駆体は、安全性と安定性に優れ、安定性活性保持率が高く、繰り返し使用が可能であり、反応の収率が高く、かつ、各種形状に加工が容易である。本発明において、高活性と繰り返し使用性を兼ね備えた、より毒性の低い担持固体を用いた固体担持型触媒前駆体の開発に成功した。硫黄修飾金担持型の本発明に係る触媒前駆体は、鈴木 - 宮浦カップリング、溝呂木 - Heck 反応、園頭カップリング、Stillieカップリング、Buchwald - Hartwigカップリングにおいて繰り返し使用することが可能であり、反応液中への金属種漏洩は世界最少レベルである。特に、従来のガリウム砒素担持型触媒では展開が困難であった鈴木 - 宮浦カップリ

ングにおいても、本発明に係る触媒前駆体を用いた場合では、繰り返し利用が可能であり、例えばメッシュ構造体においては、平均収率90%以上で30回の再利用が可能であった。このときの反応溶液に溶け出しているPdの量は、7~1ppbであり、ガリウム砒素担持型触媒の場合の280~40ppbと比較して桁違いに少なかった。また、ガリウム砒素担持型触媒を用いた場合に繰り返し利用で収率が低下していた原料を用いる反応においても、本発明に係る触媒前駆体では、収率が低下することなく繰り返し利用が可能であった。このような繰り返し利用において、触媒前駆体の表面を溶液等で洗浄することで容易に生成物を触媒前駆体の表面から洗い流すことが可能であり、その際、本発明に係る触媒前駆体の劣化はほとんど見られなかった。また、本発明に係る触媒前駆体の担持固体に、加工性に優れた金属材料を用いているので、形状の変更も容易であり、さらに、担体として、金メッキでも良いこと、Pd以外の触媒金属への適応も可能であることが明らかとなった。この様に、本発明に係る触媒前駆体を用いることで、従来の担持型触媒の有する金属漏洩量と触媒からの生成物の分離の問題、及びガリウム砒素担持型触媒の有する担持固体の毒性、耐久性、加工性の問題を解決することが可能となった。

### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例である硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）と比較例2であるガリウム砒素担持型触媒のPd漏洩量の比較を示すグラフである。

[図2]実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体が、(S)n-Au上の触媒金属化合物(Pd)と反応できるものが反応液中に存在する場合に、極わずかのPdを反応液へ放出することを説明する図である。

[図3]実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体の反応系からの抜き出し時間毎の生成物収量の経時変化を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0032] 以下本発明について実施形態を示して詳細に説明するが本発明はこれらの

記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0033] (担持固体)

本発明の担持固体である金担体は、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体とする。構造体の具体的な形状としては、例えば、板状、メッシュ状、円筒状、コイル状若しくは粒子状の形状又はこれらの組み合わせ形状である。金構造体、例えばメッシュ構造体としては、表面が金を含むもので被覆されていれば良く、好ましくはCuやステンレスのメッシュに金をメッキしたものをを用いてもよいし、プラスチックやカーボンファイバーなどの非金属のメッシュに金をメッキしたものでもよく、より好ましくは純金メッシュが挙げられる。金のコーティング方法は、メッキ法のほか、蒸着法など公知の成膜を用いることができる。また、金を主成分とする金合金としては、例えば、金-パラジウム合金である。メッシュに用いる材料の網の径と目開きとしては、特に制限はないが、好ましくは網径2mm~0.0016mm、目開き10.7mm~0.0159mmであり、より好ましくは、網径0.34mm~0.06mm、目開き0.93~0.108mmがよい。

[0034] (3次元の構造体)

本発明の触媒前駆体の形状は、有機化合物に接触できる形であればよく、特に制限はなく、例えば攪拌子などに接着させることで立体的な形状にしてもよいし、複数の触媒前駆体を組合せて三次元的な構造、例えば攪拌羽根などを形成してもよい。攪拌子又は攪拌羽根を使用すること自体が反応をさせる方法となる。また、筒状の容器に当該触媒前駆体を詰めて、そこへ有機化合物を流通させることで反応させる方法を採用してもよい。例えば、反応基質を溶媒に溶解した反応溶液に触媒前駆体で形成した構造体を浸漬し、かつ、反応溶液を機械的に攪拌して、反応溶液が構造体の表面に沿う流れとメッシュの目を貫通する流れとを形成するように流動させ、反応を進めるなどの

方法である。触媒前駆体が反応部に装着されていればリアクターとすることができる。

[0035] (触媒金属化合物)

本発明の担持に用いる触媒金属化合物の金属元素としては、有機合成に用いられる反応、好ましくは新たな結合を形成する反応、より好ましくは炭素 - 炭素結合若しくは炭素 - 窒素結合若しくは炭素 - 酸素結合を新たに形成する、反応に対して触媒活性を有しているものであれば良く、好ましい金属としては遷移金属が好ましく、より具体的にはルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム又は白金などが挙げられる。このうち、硫黄原子との親和性が大きいものがさらに好ましい。具体的には金属元素としては、パラジウムが挙げられる。触媒金属化合物としては、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機塩、又は、酢酸塩、乳酸塩などの有機酸塩などの金属の塩、並びに、ホスフィン錯体、アセチルアセトナート錯体、dba (dibenzylideneacetone) などの金属錯体などが挙げられる。有機金属錯体としては、必ずしも金属 - 炭素の結合を有するものに限定されるものではなく、配位子部分に有機物質を含有している錯体であってもよく、好ましい有機金属錯体としては、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )、ジベンジリデンアセトンパラジウム ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) などが挙げられる。

[0036] (硫黄関連)

本発明における金表面を硫黄で修飾する化学的な方法としては、硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液で表面処理、例えば当該溶液にて行う表面洗浄処理を行うことである。硫黄を構成元素として含む酸としては、例えば、希硫酸・濃硫酸などの硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、三チオン酸・四チオン酸などのポリチオン酸、ペルオキシニ硫酸がある。酸化剤としては、例えば、過酸化水素水、オゾン、酸素プラズマがある。硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液としては、前記硫黄を構成元素として含む酸で例示した酸から選択したものと前記酸化剤で例示した酸から選択

したものとの組合せて混合した溶液があるが、このうちピランハ溶液が好ましい。ピランハ溶液は、過酸化水素水溶液と濃硫酸との混合溶液であり、例えば、30%過酸化水素水溶液と濃硫酸との1:3の混合溶液である。なお、過酸化水素水溶液の濃度は変更が可能であり、また、過酸化水素水溶液と濃硫酸と混合比も変更が可能である。すなわち、硫酸と過酸化水素からカロ酸（又はペルオキソー硫酸等の過硫酸） $H_2SO_5$ と水が出来るが、カロ酸又は過硫酸が得られる範囲でそれらの変更が可能である。金表面に硫黄を生成させるメカニズムは定かでは無いが、カロ酸等の強力な酸化作用を利用した処理が寄与していると思われる。なお、カロ酸又は過硫酸を生成させる他の方法としては、例えば、硫酸とオゾンの混合法（SOM）（例えば、特許文献4を参照。）があり、硫酸を酸素プラズマで酸化させる方法（例えば、特許文献5を参照。）がある。また、過酸化水素等の酸化剤を用いずに硫酸を電気化学的に酸化（電解）して過硫酸（ペルオキソー硫酸+ペルオキシニ硫酸）を生成させる方法（例えば、特許文献6又は7を参照。）を適用してもよい。硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液又は硫黄を構成元素として含む酸を電気化学的に酸化した溶液で表面処理を行うことで、金表面に高品位の状態にて硫黄を修飾させることができる。このとき、硫黄を含む酸を化学的な酸化剤で酸化させるか若しくは電気化学的に酸化して、カロ酸又は過硫酸を生成させ、カロ酸又は過硫酸によって金表面を活性化すると同時に金表面に硫黄を修飾することを行っていると思われる。硫黄を定着させた後、好ましくは水、有機溶媒などを用いてメッシュ表面を洗浄して、メッシュ上に残存している硫黄原子を取り除く。金表面を硫黄で修飾する具体的工程については実施例で後述する。

[0037] カロ酸を含有する溶液は、過硫酸塩と硫酸とを混合することでも得られる。この混合液に水を加えて溶液の濃度を調製してもよい。混合時に発熱するため、水と共にさらに氷を加えて又は水の代わりに氷を加えて溶液の濃度を調製してもよい。過硫酸塩は、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムである。カロ酸を含有する溶液の調製は、氷冷下で、液温を15℃以下

に保ちながら行うことが好ましい。過硫酸塩と硫酸との混合溶液を使用すると、ピランハ溶液を使用した場合と同様に、金担体の表面の洗浄と金表面の硫黄修飾とを同時に行うことができ、かつ、高品位の状態ですulfurを金表面に修飾させることができる。

[0038] (触媒金属化合物の担持法)

触媒金属化合物を担持させる方法としては、特に制限はなく、通常は触媒金属化合物を有機溶媒に溶解させた溶液又は触媒金属化合物を懸濁させた溶液と硫黄を修飾させた金の表面を有する担持固体とを接触させる方法である。触媒金属化合物を、硫黄を修飾させた金の表面を有する担持固体に接触させることで、触媒金属化合物を担持固体に結合又は吸着させることができる。必要により、加熱してもよい。触媒金属化合物を担持する際には、触媒金属化合物のみを用いて担持してもよいが、必要に応じて添加物を加えてもよく、好ましくはトリフェニルフォスフィンが挙げられる。加熱温度には特に制限はないが、通常は使用する有機溶媒の沸点までの温度が好ましい。使用する有機溶媒としては、アセトニトリルのようなニトリル系又はトルエンやキシレンなどの芳香族化合物が好ましい。ここで有機溶媒はそのまま使用してもよいが、アルゴンなどの不活性気体を用いて脱気してから使用することが好ましい。触媒金属化合物を担持させる時間は、好ましくは有機溶媒中で5～20時間、より好ましくは10～20時間加熱する方法が挙げられる。触媒金属化合物の濃度としては、特に制限はないが、通常は金属原子の濃度に換算して0.001モル%～10モル%、好ましくは、0.01モル%～5モル%とする。

[0039] 触媒金属化合物を結合させた後、後述する有機溶媒を用いて洗浄し、メッシュ上に残存する金属を洗い流す。触媒金属化合物を担持させた後、ついで触媒金属化合物が結合したメッシュを有機溶媒に浸し、これを加熱して触媒金属化合物が結合したメッシュを洗浄する。有機溶媒としては、沸点が50℃～250℃程度、好ましくは、50℃～200℃の有機溶媒であって、反応性の官能基を有していないものが好ましい。好ましい溶媒としては、アセ

トニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。通常は有機溶媒の還流温度で加熱される。加熱処理は常圧で行うのが好ましいが、加圧下で行うこともできる。加熱時間としては、5～30時間、好ましくは10～20時間程度である。

[0040] (触媒前駆体)

このようにして得られた触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄1s軌道においてピークが確認できる。ここで、本実施形態では、好適には、硫黄1s軌道のピークが単一のピークだけで確認できる。光電子分光法の解析による硫黄1s軌道に基づくピークは、2470 eV付近において観察される。より具体的には、硫黄としては硫黄1s軌道のピークが、ピークトップ位置で2470 eV $\pm$ 2 eV (2468 eV以上2472 eV以下)の範囲に見出せる。望ましくは、硫黄としては硫黄1s軌道のピークが、ピークトップ位置で2470 eV $\pm$ 1 eV (2469 eV以上2471 eV以下)の範囲に見出せる。この2470 eV付近の結合エネルギーは、硫黄の0価、1価又は2価の1s軌道のピークに帰属され、望ましくは0価の硫黄1s軌道のピークに帰属される。硫黄1s軌道においてピークトップ位置で2470 eV $\pm$ 2 eVの範囲にピークが見出せるという事実から、金表面に修飾された硫黄は、秩序よく吸着若しくは結合していると推認される。特に硫黄1s軌道のピークが単一のピークだけであるときは、金表面に修飾された硫黄は、より、秩序よく吸着若しくは結合していると推認される。硫黄1s軌道のピークが、ピークトップ位置で2470 eV $\pm$ 2 eVの範囲において、最大ピークとして観察される場合には、最大ピークの面積を1としたとき、他のピーク(不純物などの原因によるピーク)の面積は0.35以下が好ましく、より好ましくは0.13以下である。さらに好ましくは他のピークの面積が0、すなわち単一のピークだけが確認できることである。なお、表面処理がなされた構造体における硫黄1s軌道のピークは2478 eV付近において観察される。つまり、硫黄1sピークが4価の領域に見出される。そして、触媒金属化



化合物を構造体に担持すると、 $2470\text{ eV}$ 付近、具体的にはピークトップ位置で $2470\text{ eV} \pm 2\text{ eV}$ の範囲にシフトする。つまり硫黄  $1s$  ピークが硫黄の0価、1価又は2価の  $1s$  軌道のピークの領域、望ましくは、硫黄の0価の  $1s$  軌道のピークに見出される。本発明においては、光電子分光法として、シンクロトロン放射硬X線光電子分光 (SR - HXPS、Synchrotron radiation Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いることが好ましい。

[0041] (触媒前駆体を用いる反応)

本発明の触媒前駆体は、それ自体で触媒活性を示さず、例えば、所望の反応溶液に浸漬されることによって、触媒前駆体に担持されている触媒金属化合物が触媒前駆体から徐放され、当該徐放された触媒金属化合物が触媒活性種となる。例えば、本発明に係る触媒前駆体の使用方法は、溶液中に、原料として又は原料の一部として、ハロゲン化炭化水素化合物を存在させ、溶液中に本発明に係る触媒前駆体を浸漬することによって、触媒前駆体から触媒活性種を放出させる方法である。ここで、ハロゲン化炭化水素化合物については、後述する各反応の説明において例示する。

[0042] 本発明の触媒前駆体、例えば、メッシュ形状の触媒前駆体を用いる有機反応としては、メッシュ上に担持されている触媒金属化合物が活性を示す反応であればよく、特定の反応に限定されるものではない。前述で例示した新しい結合を形成する反応に限定されるものではなく、水素還元反応、不斉合成反応、置換反応などの各種の反応を包含するものである。本発明は、硫黄修飾されたAu上に触媒金属化合物が直接担持された「Au - 硫黄 - 金属」の従来にない3成分を有するものであって、特に、金表面上への硫黄修飾の状態を、光電子分光法の解析によって、触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄  $1s$  軌道において単一のピークだけが確認できる状態に秩序を持たせることで、使用した反応溶液への触媒金属化合物の脱落がほとんどなく多数回、好ましくは10回以上繰り返し使用することができる硫黄修飾Au担持型金属触媒前駆体である。また、本発明においては担持固体に

硫黄修飾 Au（ただし、表面が金で被覆されている形態を含む）を用いていることから、触媒前駆体のメッシュ自身の安全性や安定性の問題を解決することが可能となった。また、板状、円筒状など望みの形への成形にも適していることから反応装置などへ導入も可能である。

[0043] （鈴木 - 宮浦カップリング）

本発明は、前述した本発明の硫黄修飾 Au 担持型金属触媒前駆体を用いて、当該金属触媒前駆体を反応原料である有機化合物に接触させて、炭素と炭素、又は炭素とヘテロ原子との間に新たな結合を生じさせる反応による有機化合物の製造方法を提供するものである。本発明の硫黄修飾 Au 担持型金属触媒前駆体を用いた有機化合物の製造方法としては、好ましくは、触媒金属化合物として Pd (OAc)<sub>2</sub> などのパラジウム化合物に由来する Pd を含有する、本発明に係る硫黄修飾 Au 基板担持型パラジウム触媒前駆体を用いた、アリールハライド又はアルケニルハライドと、アリールボロン誘導体又はビニルボロン誘導体との縮合反応によって、ジアリール誘導体、アルケニルアリール誘導体又は 1, 3 - ジエン類の製造方法である。例えば、ハロゲン化ベンゼンとフェニルボロン酸とを縮合させてビフェニル誘導体を製造する方法が挙げられる。

[0044] 本発明のこの製造方法におけるアリールハライド又はアルケニルハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子などが挙げられる。アリールハライドのアリール基としては、炭素環式芳香族基や複素環式芳香族基が挙げられる。炭素環式芳香族基としては、炭素数 6 ~ 36、好ましくは炭素数 6 ~ 18、炭素数 6 ~ 12 の単環式、多環式、又は縮合環式の炭素環式芳香族基が挙げられる。このような炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントリル基などが挙げられる。また、複素環式芳香族基としては、1 個 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 3 個又は 1 ~ 2 個の窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子からなる異種原子を含有する 3 ~ 8 員、好ましくは 5 ~ 8 員の環を有する単環式、多環式、又は縮合環式の複素環基が挙げられる。このような複素環基として

は、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、インドール基、ベンゾイミダゾリル基などが挙げられる。これらのアリアル基はさらに置換基を有していても良く、このような置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、前記したハロゲン原子、ニトロ基、置換又は非置換の炭素数1~20好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。また、アルケニルハライドのアルケニル基としては、置換又は非置換のビニル基であり、当該ビニル基の置換基としては、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルケニル基、置換又は非置換の炭素数6~20好ましくは6~10のアリアル基、置換又は非置換の炭素数7~20、好ましくは7~12のアラルキル基などが挙げられる。これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0045] また、この製造方法における、ボロン誘導体としては、オルトホウ酸のモノ、ジ若しくはトリエステル又はこれらの誘導体が挙げられるが、必ずしもオルトホウ酸又はこの誘導体に限定されるものではない。アリアルボロン誘導体のアリアル基としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジン基、フリル基などの芳香環が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限なく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基などが挙げられる。ビニルボロン誘導体のビニル基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0046] 本発明のこの製造方法は、アセトニトリル、エタノールなどの極性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

[0047] 本発明の触媒前駆体は固相であるから、反応終了後、固相の触媒前駆体を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種精製手段により目的物を精製、単離することが出来る。

[0048] (溝呂木 - H e c k 反応)

本発明の硫黄修飾 A u 担持型金属触媒前駆体を用いた有機化合物の製造方法としては、好ましくは、触媒金属化合物として P d ( O A c ) <sub>2</sub> などのパラジウム化合物に由来する P d を含有する、本発明に係る硫黄修飾 A u 基板担持型パラジウム触媒前駆体を用いた、アルケン類と、炭素 - 炭素二重結合を持つハライド又は炭素 - 炭素二重結合を持つスルホネートとの縮合反応によるアリールアルケン類又は 1, 3 - ジエンの製造方法である。

[0049] この製造方法における、アルケン類としては、少なくとも 1 個の水素原子を有するエチレン誘導体が挙げられる。好ましくはエチレンの少なくとも 1 個の水素原子がケト基、置換又は非置換のアルコキシカルボニル基、及び／又は、置換又は非置換のアリール基が置換したエチレン誘導体が挙げられる。当該アリール基としては前記した炭素環式芳香族基、複素環式芳香族基が挙げられる。これらの置換基としては、反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、前記した置換基などが挙げられる。より好ましいアルケン類としては、置換又は非置換の 3 - ケトアルケン類、置換又は非置換のスチレン誘導体、置換又は非置換の (メタ) アクリル酸エステル類などが挙げられる。当該アクリル酸エステル類のエステル残基としては、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルキル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を及ぼさない限り特に制限はない。好ましいアルケン類の例としては、例えば、アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類、3 - ケトブテンなどの 3 - ケトアルケン類、スチレンなどのスチレン誘導体が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

[0050] この製造方法における、炭素 - 炭素二重結合を持つハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子などが挙げられる。炭素 - 炭

素二重結合を持つスルホネートとしては、スルホン酸又はその誘導体が挙げられ、例えばスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩などの各種の金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。炭素 - 炭素二重結合を持つ基としては、脂肪族の炭素 - 炭素二重結合、芳香族の炭素 - 炭素二重結合を持つ基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0051] この製造方法は、アセトニトリル、エタノールなどの極性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

[0052] 本発明の触媒前駆体は固相であるから、反応終了後、固相の触媒前駆体を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種精製手段により目的物を精製、単離することが出来る。

[0053] (S t i l l eカップリング)

本発明の硫黄修飾Au担持型金属触媒前駆体を用いた有機化合物の製造方法としては、好ましくは、触媒金属化合物としてPd(OAc)<sub>2</sub>などのパラジウム化合物に由来するPdを含有する、本発明に係る硫黄修飾Au基板担持型パラジウム触媒前駆体を用いた、炭素 - 炭素二重結合を持つスズ化合物と、アリールハライド又はアルケニルハライドとの縮合反応によるビアリール類、アリールアルケン類または、1, 3 - ジエンの製造方法である。

[0054] この製造方法における、スズ化合物の有する置換基としては、アリール基が挙げられ、例えば置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジン基、フリル基などの芳香環が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限なく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基などが挙げられる。また、ビニル基を有するスズ化合物

物でもよく、そのビニル基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0055] この製造方法は、アセトニトリル、エタノールなどの極性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

[0056] 本発明の触媒前駆体は固相であるから、反応終了後、固相の触媒前駆体を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種精製手段により目的物を精製、単離することが出来る。

[0057] (園頭カップリング)

本発明の硫黄修飾 Au 担持型金属触媒前駆体を用いた有機化合物の製造方法としては、好ましくは、触媒金属化合物として Pd (OAc)<sub>2</sub> などのパラジウム化合物に由来する Pd を含有する、本発明に係る硫黄修飾 Au 基板担持型パラジウム触媒前駆体を用いた、アルキン類と炭素 - 炭素二重結合を持つハライドとの縮合反応によるアリーラルアルキン類又はアルキニルアルキンを提供する製造方法である。

[0058] この製造方法における、アルキン類の置換基としては、置換又は非置換のフェルニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルキル基、置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基などが挙げられる。また、アルキン類の置換基としては、置換又は非置換ビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0059] この製造方法における、炭素 - 炭素二重結合を持つハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などが挙げられる。炭素 - 炭素二重結合を持つスルホネートのスルノネートとしてはスルホン酸又はその誘

導体が挙げられ、例えばスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩などの各種の金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。炭素 - 炭素二重結合を持つ基としては、脂肪族の炭素 - 炭素二重結合、芳香族の炭素 - 炭素二重結合を持つ基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0060] この製造方法は、アセトニトリル、エタノールなどの極性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

[0061] 本発明の触媒前駆体は固相であるから、反応終了後、固相の触媒前駆体を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種精製手段により目的物を精製、単離することが出来る。

[0062] (Buchwald-Hartwigカップリング)

本発明の硫黄修飾Au担持型金属触媒前駆体を用いた有機化合物の製造方法としては、好ましくは、触媒金属化合物としてPd(OAc)<sub>2</sub>などのパラジウム化合物に由来するPdを含有する、本発明に係る硫黄修飾Au基板担持型パラジウム触媒前駆体を用いた、炭素 - ヘテロ原子結合形成反応を利用する製造方法が挙げられ、好ましくは炭素 - 酸素又は炭素 - 硫黄、より好ましくは炭素 - 窒素の結合形成反応を利用した、例えば1つ以上のアルキル基又はアリール基をもつアミン類と炭素 - 炭素二重結合を持つハライドとの縮合反応による置換アミン類の製造方法である。

[0063] この製造方法における、アミン類の置換基としては、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、或いは、置換又は非置換のフェルニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置

換又は非置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基などが挙げられる。

[0064] この製造方法における、炭素 - 炭素二重結合を持つハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子などが挙げられる。炭素 - 炭素二重結合を持つスルホネートのスルノネートとしては、スルホン酸又はその誘導体が挙げられ、例えばスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩などの各種の金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。炭素 - 炭素二重結合を持つ基としては、脂肪族の炭素 - 炭素二重結合、芳香族の炭素 - 炭素二重結合を持つ基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

[0065] この製造方法は、アセトニトリル、エタノールなどの極性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

[0066] 本発明の触媒前駆体は固相であるから、反応終了後、固相の触媒前駆体を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種精製手段により目的物を精製、単離することが出来る。

## 実施例

[0067] 以下、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

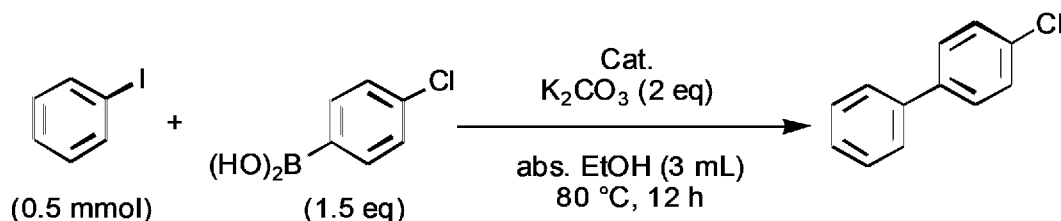
[0068] (第 1 段階：本発明に係る触媒前駆体の原子・分子レベル構造の特徴)  
(Au 表面への硫黄修飾の性状)

発明者の 1 名 (有澤) は特許文献 2 において、「材料の表面に分子又は原子を結合又は吸着させ、前記分子又は前記原子に有機金属錯体を結合又は吸着させてなる金属触媒」の開発を報告しているが、特許文献 2 の実施例に記載したように、この段階で実際に開発しているのは「ガリウム砒素 (001) 基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジ



ウム錯体を吸着させてなる金属触媒」のみである。材料及び金属錯体の可能性として、様々なものを記しているが、どのようなものが具体的に良いか、容易に類推することは不可能であった。また、材料と金属錯体を結合する分子又は原子についても、様々なものを記しているが、この段階で実際に利用可能であったのは硫黄のみであり、実用的な硫黄定着法としては多硫化アンモニウム処理以外の方法を見出すことができなかった。「ガリウム砒素（001）基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」の最大の欠点は、当該触媒の利用において、ガリウム砒素（001）基板が腐食することにより反応系中にガリウムや砒素が漏洩することであった。そこで、発明者は、ガリウム・砒素不使用、正に環境調和な新規触媒の開発を目指し、材料として様々なものをスクリーニングした。しかし、「ガリウム砒素（001）基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」以上の触媒を開発することはできなかった。例えば、特許文献2の記載から把握される事項の範囲内で、当該記載に倣い作製される「金（111）基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」は基板表面が黒い膜で覆われた物質であり、光電子分光法による解析が困難であった。さらに、当該触媒は十分な活性（例えば鈴木-宮浦カップリング：（化1）を参照。）を有さなかった（表1を参照。）。

[化1]



[表1]

| 反応回数   | 1st | 2nd | 3rd | 4th | 5th | 6th | 7th | 8th | 9th | 10th |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 収率 (%) | 99  | 79  | 65  | 68  | 3   | -   | -   | -   | -   | -    |

ところで、発明者は一連の固体担持触媒開発において、「金（1 1 1）基板に直接パラジウム錯体を定着させてなる金属触媒」を対象サンプルとして作製する必要に迫られた。金（1 1 1）基板に、直接、修飾を施す場合、ピランハ溶液（30%過酸化水素水：濃硫酸＝1：3）によって表面洗浄することが一般的であるため、「ピランハ溶液処理した金（1 1 1）基板にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒前駆体」を作製した。本触媒前駆体はもとの金基板と変わらぬ金色の光沢物質である。本触媒前駆体は、鈴木 - 宮浦カップリング（（化1）を参照。）において高い活性を示し（表2）、繰り返し利用が可能であった。

[表2]

| 反応回数   | 1st | 2nd | 3rd | 4th | 5th | 6th | 7th | 8th | 9th | 10th |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 収率 (%) | 96  | 95  | 97  | 96  | 98  | 99  | 99  | 96  | 96  | 99   |

本発明に係る触媒前駆体を光電子分光法により解析したところ、驚くべき事に、基板上に硫黄とパラジウムの存在を各々1種類ずつ確認できた（硫黄1s軌道2470 eV。パラジウム2p軌道3174 eV。）。当初、製造工程からは、硫黄の由来を特定することができなかったが、引き続き、光電子分光法による解析を進めたところ、更に驚くべき事に、表面洗浄の目的で行ったピランハ溶液処理が金（1 1 1）基板上に硫黄を定着する操作であるという新事実を発見した（硫黄1s軌道2478 eV）。すなわち、「ピランハ溶液処理した金（1 1 1）基板にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」として製造した触媒は、「金（1 1 1）基板の表面にピランハ溶液処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒

前駆体」であったことが明らかになった。前述したように、本触媒前駆体は多硫化アンモニウム処理という旧来の硫黄定着法では製造できない。また、本触媒前駆体は健康上懸念されるガリウム・砒素を含まず、カップリング反応において、高い耐久性を有しており、実用化の期待される触媒である。

[0069] (比較例 1)

「金 (111) 基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」の製造

金 (111) 基板 (10×11mm, annealed on Mica) を多硫化アンモニウム (S content 5~7%, 3.0mL) に 60°C で 30 分間浸し、水とアセトニトリルで洗浄した。その後、得られた基板を 6mmHg の減圧下室温で 10 分間真空乾燥し、更にヒートガン加熱下で 20 分間乾燥させ、硫黄 (S) が結合又は吸着した金 (111) 基板を得た。次に、硫黄が結合又は吸着した金 (111) 基板 (S-Au) を有機金属錯体であるテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム (Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (25mg) のアセトニトリル溶液 (3.0mL) 中で 12 時間攪拌し、パラジウム (Pd) を結合又は吸着 (0.2~0.4mg) させ、特許文献 2 で記載された事項の範囲で作成される金属触媒を得た。そして、得られた基板をアセトニトリルからなる洗浄液に浸し、触媒活性が無くなるまで洗浄した基板表面が、黒い膜で覆われた物質であり、光電子分光法による解析が困難であった。更に、この金属触媒は十分な活性 (例えば鈴木-宮浦カップリング: (化1)) を有さなかった。

[0070] (実施例 1)

「ピランハ溶液処理した金 (111) 基板にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒前駆体」の作製方法

金 (111) 基板 (10×11mm, annealed on Mica) を 35% 過酸化水素水溶液 (1.0mL) と濃硫酸 (3.0mL) の混合溶液 (ピランハ溶液) に 3 分間浸し、水とエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させ、硫黄 (S) が結合又は吸着した金 (111) 基板を得た (硫黄 1s

軌道  $2478 \text{ eV}$  )。得られた硫黄 (S) が結合又は吸着した金 (111) 基板をビス (ベンジリデンアセテート) パラジウム ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) (13.6 mg) のキシレン溶液 (3.0 mL) 中で、 $100^\circ\text{C}$  で12時間攪拌し、パラジウム (Pd) を結合又は吸着 (0.2~0.4 mg) させた。その後、得られた基板をキシレンからなる洗浄液で洗浄し、6 mmHg の減圧下室温で乾燥させ、硫黄 (S) が結合又は吸着した金 (111) 基板に Pd が結合又は吸着した粗金属触媒前駆体を得た。そして、得られた粗金属触媒前駆体をキシレンからなる溶液中、 $135^\circ\text{C}$  で12時間、加熱した後、キシレンからなる溶液で十分に洗浄した。その後、6 mmHg の減圧下室温で10分間、真空乾燥し、本発明の金属触媒前駆体を得た。本触媒前駆体はもとの金基板と変わらぬ金色の光沢物質である。本触媒前駆体は鈴木 - 宮浦カップリングにおいて高い活性を示し (図2)、繰り返し利用が可能であった。本触媒前駆体を光電子分光法により解析したところ、驚くべき事に、基板上に硫黄とパラジウムの存在を各々1種類ずつ確認できた (硫黄  $1s$  軌道  $2470 \text{ eV}$ 。パラジウム  $2p$  軌道  $3174 \text{ eV}$ )。光電子分光法として、シンクロトロン放射硬X線光電子分光 (SR - HXPS) を用いた。硬X線光電子分光は、Spring - 8のシンクロトロン放射機能BL15XUで行われる。コア準位と価電子帯の光電子分光のスペクトルは、 $h\nu = 5945 \text{ eV}$  の高エネルギーのX線放射線を用いて観察した。金 (Au) のフェルミ端で見積もられたエネルギー分解能は、0.26電子ボルトであった。結合エネルギーは、Auの  $4f_{7/2}$  の光電子分光 ( $84.0 \text{ eV}$ ) を使って調整 (キャリブレーション) される。各試料は、導電性粘着テープで銅製試料ホルダーに取り付けられる。導電性粘着テープは、試料の表面の帯電を防止するために、試料表面と試料ホルダーとの間を短絡させることにも使われる。

[0071] (第2段階: 本発明に係る触媒前駆体の利用の検討)

(Au - Sの調製)

(実施例2)

純金100メッシュ ( $12 \times 14 \text{ mm}$ 、線径  $0.1 \text{ mm}$ 、目開き  $0.15$

4 mm) を 35%過酸化水素水溶液 (1 mL) と濃硫酸 (3 mL) の混合溶液 (ピランハ溶液) に 3 分間浸し、取り出した後に、水で洗浄、続いてエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させた。これにより硫黄修飾 Au を調製した。

[0072] (Au - S - Pd 調製 1)

(実施例 3)

実施例 1 で得られた硫黄修飾 Au を Pd (OAc)<sub>2</sub> (5.3 mg) のキシレン (3 mL) 溶液に入れ、100°C で 12 時間攪拌した。その後、得られた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレンで洗浄し、減圧下で乾燥させた。乾燥させた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレン (3 mL) に入れ、135°C で 12 時間加熱した。その後、キシレンで洗浄し、続いて減圧下で乾燥させることにより基板表面に硫黄が 87 μg、Pd が 38 μg 存在するメッシュ状の触媒前駆体を得た。

[0073] (Au - S - Pd 調製 2)

(実施例 4)

実施例 1 で得られた硫黄修飾 Au を Pd (dba)<sub>2</sub> (13.8 mg) のキシレン (3 mL) 溶液に入れ、100°C で 12 時間攪拌した。その後、得られた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレンで洗浄し、減圧下で乾燥させた。乾燥させた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレン (3 mL) に入れ、135°C で 12 時間加熱した。その後、キシレンで洗浄し、続いて減圧下で乾燥させることにより基板表面に Pd が 80 μg 存在するメッシュ状の触媒前駆体を得た。

[0074] (一般的な鈴木 - 宮浦カップリング)

(実施例 5)

ヨードベンゼン (102 mg)、4 - クロロフェニルボロン酸 (117 mg)、炭酸カリウム (138 mg) のエタノール溶液 (3 mL) に実施例 3 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm) を加えて、12 時間 80°C で加熱した。その後反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前

駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン）で精製することにより、目的の4-クロロビフェニルを定量的に得た。また、除去したメッシュ状の触媒前駆体を同様に反応させることにより、2回目の使用においても定量的に目的の4-クロロビフェニルを得た。さらに、この繰り返しは最低30回可能であった。

[0075] （メッキ（湿式又は乾式）Auを用いた触媒調製の実施例）

（実施例6）

銅金網100メッシュ（12×14mm、線径0.1mm、目開き0.154mm）に湿式で金をメッキしたメッキメッシュを、実施例2に続く実施例3による処理で、基板表面にPdが担持されたメッシュ状の触媒前駆体（湿式メッキタイプ）を得た。同様に、乾式で金をメッキしたメッキメッシュを用いて、メッシュ状の触媒前駆体（乾式メッキタイプ）を得た。

[0076] （メッキタイプのメッシュ状の触媒前駆体を用いた鈴木-宮浦カップリング）

（実施例7）

ヨードベンゼン（102mg）、4-クロロフェニルボロン酸（117mg）、炭酸カリウム（138mg）のエタノール溶液（3ml）に実施例6で調製したメッキタイプのメッシュ状の触媒前駆体（12×14mm、線径0.1mm、目開き0.154mm）を加えて、12時間80°Cで加熱した。その後反応溶液を室温まで冷まし、メッキタイプのメッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン）で精製することにより、目的の4-クロロビフェニルを定量的に得た。また、除去したメッキタイプのメッシュ状の触媒前駆体を同様に反応させることにより、平均収率90%以上で10回の再利用が可能であった。湿式メッキタイプ、乾式メッキタイプは、同様の結果が得られた。

[0077] （立体的に組み合わされて3次元の構造体を形成しているメッシュ状の触媒

前駆体)

(実施例 8)

実施例 4 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm, 線径 0.1 mm, 目開き 0.154 mm) 3 枚を十字型攪拌子に巻きつけ、立体的に組み合わされた触媒攪拌子を作製した。その作製した触媒攪拌子を、ブロモベンゼン (77.1 mg)、4 - クロロフェニルボロン酸 (117 mg)、炭酸カリウム (138 mg) のエタノール溶液 (3 ml) に投入し、ゆっくり攪拌しながら 12 時間、80 °C で加熱した。その後反応溶液を室温まで冷まし、反応溶液の一部を採取して、HPLC を用いて収率を算出したところ、目的の 4 - クロロビフェニルが 28 % の収率で生成していた。

[0078] (Ru を用いた触媒の調製例)

(実施例 9)

実施例 2 で得られた硫黄修飾 Au を Ru ( $C_{12}H_{18}$ )  $Cl_2$  (4.1 mg) のキシレン (3 ml) 溶液に入れ、100 °C で 12 時間攪拌した。その後、得られた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレンで洗浄し、減圧下で乾燥させた。乾燥させた粗のメッシュ状の触媒前駆体をキシレン (3 ml) に入れ、135 °C で 12 時間加熱した。その後、キシレンで洗浄し、続いて減圧下で乾燥させることにより基板表面に Ru が存在するメッシュ状の触媒前駆体を得た。

[0079] (Ru 担持触媒を反応に用いた例)

(実施例 10)

実施例 12 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm, 線径 0.1 mm, 目開き 0.154 mm) を 4 : ヨードベンゼン (102 mg)、4 - クロロフェニルボロン酸 (117 mg)、炭酸カリウム (138 mg) のエタノール溶液 (3 ml) に加えて、12 時間、80 °C で加熱した。その後反応溶液を室温まで冷まし、その反応溶液の一部を採取して、HPLC により収率を算出した結果、目的の 4 - クロロビフェニルが 57 % で生成していた。

## [0080] (溝呂木 - H e c k 反応)

## (実施例 1 1)

ヨードベンゼン (102 mg)、アクリル酸メチルエステル (64.6 mg)、トリエチルアミン (101 mg) のアセトニトリル溶液 (3 ml) に実施例 3 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm、線径 0.1 mm、目開き 0.154 mm) を加えて、12 時間 100 °C で加熱した。その結果、目的とするトランス - 桂皮酸メチルエステルが定量的に得られた。また、使用したメッシュ状の触媒前駆体を同様に再度反応させることにより、2 回目の反応においても定量的に目的の 4 - クロロビフェニルを得た。さらに、この繰り返しは最低 10 回可能であった。

## [0081] (S t i l l e カップリング)

## (実施例 1 2)

4 - ニトロヨードベンゼン (125 mg)、トリブチルビニルスズ (174 mg)、炭酸カリウム (138 mg) のエタノール溶液 (3 ml) に実施例 3 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm、線径 0.1 mm、目開き 0.154 mm) を加えて、12 時間 80 °C で加熱した。反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) で精製することにより、目的の 4 - ニトロステレンを 90 % で得た。また、除去したメッシュ状の触媒前駆体を同様に反応させることにより、2 回目の使用においても 88 % で目的の 4 - ニトロステレンを得た。さらに、この繰り返しは最低 10 回可能であった。

## [0082] (園頭カップリング)

## (実施例 1 3)

ヨードベンゼン (102 mg)、フェニルアセチレン (56.1 mg)、炭酸カリウム (138 mg) のエタノール溶液 (3 ml) に実施例 3 で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm、線径 0.1 mm、目開き 0



154 mm) を加えて、12時間80°Cで加熱した。反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - ヘキサン) で精製することにより、目的のジフェニルアセチレンを15%で得た。

[0083] (Buchwald - Hartwigカップリング)

(実施例14a)

ヨードベンゼン (102 mg)、1,4 - ジオキサ - 8 - アザスピロ [4.5] デカン (85.9 mg)、tert - ブトキシナトリウム (67.3 mg) のトルエン溶液 (3 ml) に実施例3で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm、線径0.1 mm、目開き0.154 mm) を入れ、24時間100°Cで加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) で精製することにより、目的の8 - フェニル - 1,4 - ジオキサ - 8 - アザスピロ [4.5] デカンを8%で得た。また、除去したメッシュ状の触媒前駆体を同様に反応させることにより、2回目の使用においても12%で目的の8 - フェニル - 1,4 - ジオキサ - 8 - アザスピロ [4.5] デカンを得た。

[0084] (Buchwald - Hartwigカップリング)

(実施例14b)

ヨードベンゼン (110 mg)、モルホリン (73.2 mg)、tert - ブトキシカリウム (110 mg) のトルエン溶液 (3 ml) に実施例3で調製したメッシュ状の触媒前駆体 (12 × 14 mm、線径0.1 mm、目開き0.154 mm) を入れ、24時間100°Cで加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液から溶媒を減圧下で留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - ヘキサン : 酢酸エチル = 9 : 1) で精製

することにより、目的の4-フェニル-モルホリンを62%の収率で得た。また、除去したメッシュ状の触媒前駆体を同様に反応させることにより、2回目以降10回目の使用においてもそれぞれ61%、57%、58%、54%、58%、58%、53%、53%、53%の収率で目的の4-フェニル-モルホリンを得た。

[0085] (高分子合成)

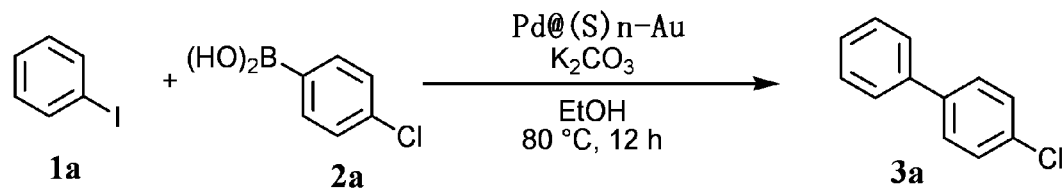
(実施例15)

p-ジヨードベンゼン(165mg)、1,4-フェニレンジボロン酸(124mg)、炭酸カリウム(138mg)のエタノール溶液(3ml)に実施例2で調製したメッシュ状の触媒前駆体(12×14mm、線径0.1mm、目開き0.154mm)を加えて、12時間80℃で加熱した。その後反応溶液を室温まで冷まし、メッシュ状の触媒前駆体をエタノールで洗浄して反応溶液から除去した。その反応溶液中に含まれる生成物の分子量を質量分析装置により測定した結果、分子量1000以上の生成物が含まれることが分かった。

[0086] (実施例16)

まず、実施例である硫黄修飾金担持型触媒前駆体(メッシュ状の触媒前駆体)とガリウム砒素担持型触媒(比較例2)のPd漏洩量の比較を示す。比較例2は、特許文献3に記載の方法で作製した「ガリウム砒素(001)基板の表面に多硫化アンモニウム処理により硫黄を吸着させ、更にパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒」である。表3に、(化2)で表したヨードベンゼン(1a)と4-クロロフェニルボロン酸(2a)との鈴木-宮浦カップリングにおける反応溶液へのPd漏洩量を、Pd@(S)n-AuとPd@(S)n-GaAs(001)について比較した結果を示す。また、図1にその結果を表すグラフを示した。なお、「@」は吸着を示す記号である。

[化2]

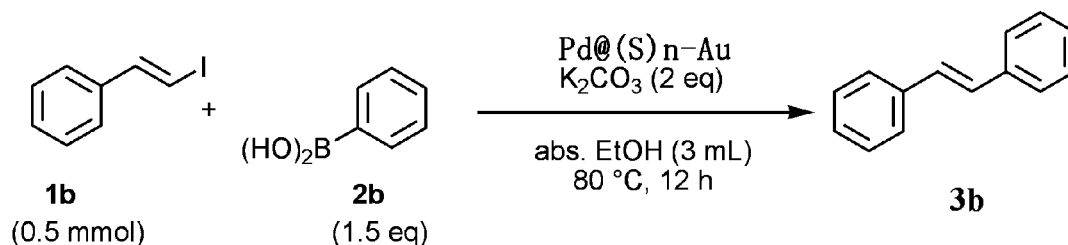


[表3]

| Amount of released Pd into reaction mixture in Suzuki-Miyaura coupling of 1a and 2a |                   |                        |     |     |     |     |     |     |     |     |      |       |      |
|---|-------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|------|
| Entry   | Catalyst          | Amount of releasing-Pd |     |     |     |     |     |     |     |     |      | Total |      |
|   |                   | 1st                    | 2nd | 3rd | 4th | 5th | 6th | 7th | 8th | 9th | 10th |       |      |
| 1   | Pd@(S)n-Au        | (ng)                   | 17  | 18  | 11  | 13  | 4.0 | 10  | 7.0 | 21  | 12   | 4.0   | 117  |
|   |                   | (ppb)                  | 5.7 | 5.9 | 3.9 | 4.5 | 1.3 | 3.3 | 2.4 | 7.1 | 4.1  | 1.3   | -    |
| 2   | Pd@(S)n-GaAs(001) | (ng)                   | 340 | 710 | 640 | 830 | 690 | 380 | 330 | 580 | 240  | 120   | 4860 |
|   |                   | (ppb)                  | 110 | 230 | 230 | 280 | 240 | 130 | 120 | 190 | 80   | 40    | -    |

次に、実施例である硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）とガリウム砒素担持型触媒（比較例2）の繰り返し実験における収率の比較を行った。表4に、（化3）で示したβ-トランスヨードスチレン（1b）とフェニルボロン酸（2b）との鈴木-宮浦カップリングにおける収率を、Pd@(S)n-AuとPd@(S)n-GaAs(001)について比較した結果を示す。

[化3]



[表4]

|                             | Yield of <b>3b</b> / % |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-----------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                             | 1st                    | 2nd | 3rd | 4th | 5th | 6th | 7th | 8th | 9th | 10th |
| Pd@ <i>(S)</i> n-Au         | 98                     | 95  | 96  | >99 | 97  | 94  | 95  | 96  | 97  | 93   |
| Pd@ <i>(S)</i> n-GaAs (001) | 95                     | 78  | 88  | 71  | 91  | 87  | 84  | 54  | 26  | 22   |

実施例である硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）とガリウム砒素担持型触媒（比較例2）との機能を、Pd漏洩量及び繰り返し実験における収率の観点から比較する（表3、図1及び表4）と、実施例の優位性が示された。

[0087]（第3段階：本発明に係る触媒前駆体の触媒活性化メカニズムの検討）

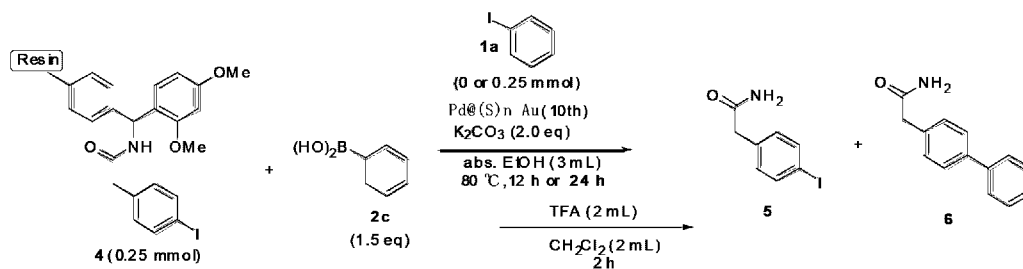
硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）を用いる反応の活性種が反応液中に放出されているPdなのか、*(S)*n-Au上に担持されているPdなのかを調べるために、2つの不均一テストを行った。

[0088]（Three-Phaseテスト）

Three-Phaseテストとは固体上の原料を用いる試験である（例えば、特許文献4～8を参照。）。固体担持触媒の活性種が固体担持触媒そのものである場合、固体上の原料は生成物を与えないのに対し（固体と固体は反応しない原則）、活性種が溶液中に存在する場合（即ち、固体担持触媒は触媒前駆体である）、固体上の原料が有る程度生成物に変換される。

[0089] 実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）を用いて、（化4）に示す、樹脂に固定された不溶なヨードベンゼン4とボロン酸2cとの反応を可溶性のヨードベンゼン（1a）の存在下、又は非存在下で行った。結果を表5に示した。

## [化4]



## [表5]

| Entry | Pd@ (S) n Au         | PhI (mmol) | Reaction time (h) | Yield (%) |    |        |
|-------|----------------------|------------|-------------------|-----------|----|--------|
|       |                      |            |                   | 5         | 6  |        |
| 1     | Pd@ (S) n Au         | -          | 12                | 78        | 0  | (9-51) |
| 2     | Pd@ (S) n Au         | 0.25       | 12                | 54        | 6  | (9-26) |
| 3     | Pd@ (S) n Au         | 0.25       | 24                | 43        | 32 | (9-20) |
| 4     | Pd@ (S) n-GaAs (001) | 0.25       | 12                | 57        | 37 |        |

Entry 2,3,4では、biphenylがそれぞれ87%, 85%, 75%の収率で生成

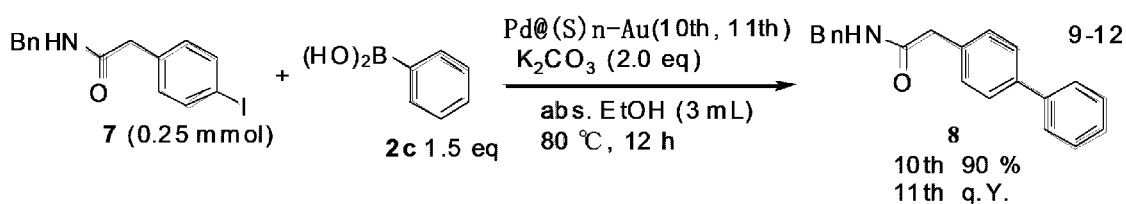
[0090] 可溶性の 1 a 非存在下では不溶性 4 の鈴木 - 宮浦カップリングの進行した 6 は回収されず、5 のみが得られた。これに対し、1 a の共存下で 12 時間、又は 24 時間反応を行った場合では、4 のカップリングが進行した 6 がそれぞれ 6% 又は 32% でそれぞれ得られた。これらの結果は、図 2 に示すように、反応を進行させている Pd は触媒表面から反応溶液中に放出された Pd であることを示唆しており、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）上の Pd は、ただ加熱するだけでは反応液へと放出されず、ヨードベンゼンのように (S) n - Au 上の Pd と反応できるものが反応液中に存在する場合に、触媒前駆体が極わずかの Pd を反応液へ放出することも示している。

[0091] また、Pd@ (S) n - GaAs (001) の場合では、12 時間でカップリング体 6 が 37% 生成しており、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）に比べて短い反応時間で同程度の 6 が得られている。これは、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）の方が

、Pd@(S)n-GaAs(001)に比べて反応溶液へと放出されているPdの量が少ないためと考えられる。この結果は、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）上のPdは、Pd@(S)n-GaAs(001)と比較してより強固にSに結合していることを示唆している。

[0092] ここで、Three-Phaseテストの信頼性を確認するために、アミドを有する基質について実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）の反応性（鈴木-宮浦カップリング）を調べることにした。もし、アミドを有する基質に対して従来の基質と同様の反応性を示せば、Three-Phaseテストとして信頼性がある。そこで、(化5)に示す、担持された4のモデル化合物である7を用いて、10及び11回目の実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）を使用して反応性を調べた。その結果、どちらも12時間で効率よく反応が進行した。このことから、アミドを有する基質に対しても実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体（メッシュ状の触媒前駆体）は、可溶性の触媒活性種を放出し、触媒活性を示すことが分かり、先のThree-Phaseテストの系に信頼性があることを示すことができた。

[0093] [化5]

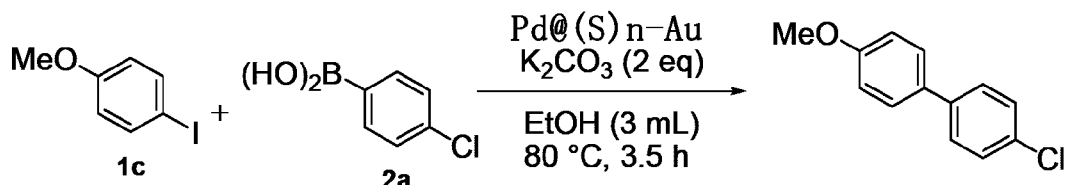


[0094] (Coldテスト)

Coldテストとは、ある一定の時間が経過した後、固体担持触媒を反応系から抜き出し、生成物の増加を観察する試験である。活性種が固体担持触媒そのものである場合、生成物は増加しないのに対し、活性種が溶液中に存

在する場合（即ち、固体担持触媒は触媒前駆体である）、生成物は増加する。触媒活性種の解明のために、（化6）に示す、ヨードアニソール（1c）と4-クロロフェニルボロン酸（2a）を用いてC o l dテストを行った。

[0095] [化6]



[0096] すなわち、反応開始から90分又は30分経過後、反応液を室温まで冷やし、触媒を取り除いてから再度反応を行って、その経時変化を測定した。その結果を図3に示した。反応開始から90分で除去したときは、反応の後半で反応速度の低下が見られた。一方で、反応開始から30分で触媒を除去したところ、反応はほとんど進行しなかった。以上の結果とThree-Phaseテストの結果から、触媒の活性種は、(S)n-Au上から溶液中に放出されているPdと考えられる。さらに、触媒の最大の能力を示すのに十分なPdを溶液中へと放出するにはある程度時間がかかることも分かった。この結果は、ある程度の強度をもってPdは(S)n-Au上に存在していることも示している。

[0097] 不均一テストの結果から、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体を用いる触媒の活性種は、実施例の硫黄修飾金担持型触媒前駆体の表面から反応溶液へと放出された極わずかなPdであることが明らかとなった。

[0098] 「過硫酸塩と硫酸との混合溶液で処理した金メッシュにパラジウム錯体を吸着させてなる金属触媒前駆体」の作製方法

実施例1のピランハ溶液を使用した例の他に、過硫酸塩と硫酸との混合溶液を使用した場合でも金属触媒前駆体が同様に作製できることを確認した。

（実施例17）

濃硫酸（3 mL）に過硫酸アンモニウム（0.63 mg）を加え、2時間

攪拌した後、その溶液に、純金100メッシュ（12×14mm、線径0.1mm、目開き0.154mm）を3分間浸し、取り出した後に、水で洗浄、続いてエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させた。これにより硫黄修飾Auを得た。得られた硫黄修飾AuをPd(OAc)<sub>2</sub>（5.3mg）のキシレン溶液（3.0mL）中で、100℃で12時間攪拌し、パラジウム（Pd）を結合、又は吸着させた。その後、得られた基板（メッシュ）をキシレンからなる洗浄液で洗浄し、6mmHgの減圧下室温で乾燥させ、硫黄（S）が結合又は吸着した金（メッシュ）基板にパラジウム（Pd）が結合又は吸着した粗金属触媒前駆体を得た。そして、得られた粗金属触媒前駆体をキシレンからなる溶液中、135℃で12時間加熱した後、キシレンからなる溶媒で十分に洗浄した。その後、6mmHgの減圧下室温で10分間、真空乾燥し、本発明の金属触媒前駆体を得た。本触媒前駆体は鈴木-宮浦カップリングにおいて高い活性を示し、繰り返し利用が可能であった。

[0099]（実施例18）

濃硫酸（4.7g）に過硫酸ナトリウム（4.0g）を入れ、これに氷（13g）と水（4g）を加えた。このとき、温度を15℃以下に保つのが重要となる。この溶液に、純金100メッシュ（12×14mm、線径0.1mm、目開き0.154mm）を5分間浸し、取り出した後に、水で洗浄、続いてエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させた。これにより硫黄修飾Auを得た。得られた硫黄修飾AuをPd(OAc)<sub>2</sub>（5.3mg）のキシレン溶液（3.0mL）中で、100℃で12時間攪拌し、パラジウム（Pd）を結合、又は吸着させた。その後、得られた基板（メッシュ）をキシレンからなる洗浄液で洗浄し、6mmHgの減圧下室温で乾燥させ、硫黄（S）が結合又は吸着した粗金属触媒前駆体を得た。そして、得られた粗金属触媒前駆体をキシレンからなる溶液中、135℃で12時間加熱した後、キシレンからなる溶媒で十分に洗浄した。その後、6mmHgの減圧下室温で10分間、真空乾燥し、本発明の金属触媒前駆体を得た。本触媒前駆体は鈴木-宮浦カップリングにおいて高い活性を示し、繰り返し利用が可能であった。



### 産業上の利用可能性

[0100] 本発明に係る触媒前駆体は、炭素と炭素、又は、炭素とヘテロ原子との間に新たな結合を簡便に構築することを可能とし、創薬化学・有機合成化学をはじめに、様々な化学分野で広く用いることができる。また、加工性が良好であるので、各種反応器具、反応装置への装着が可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなり、表面が硫黄元素で修飾されてなる構造体と、該構造体に担持された触媒金属化合物とを有する触媒前駆体において、該触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、前記触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄 1 s 軌道のピークが、ピークトップ位置で  $2470 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$  の範囲に見出せることを特徴とする触媒前駆体。
- [請求項2] 前記硫黄 1 s 軌道のピークは、単一のピークであることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒前駆体。
- [請求項3] カロ酸を含有する溶液で表面処理がなされた、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体と、該表面処理がなされた構造体に担持された触媒金属化合物とを有することを特徴とする触媒前駆体。
- [請求項4] 前記カロ酸を含有する溶液が、硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液、硫黄を構成元素として含む酸を電気化学的に酸化した溶液又は過硫酸塩と硫酸とを含有する溶液であることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒前駆体。
- [請求項5] 前記溶液で表面処理がなされた構造体の表面は硫黄元素で修飾されてなり、かつ、前記触媒前駆体は、光電子分光法の解析によって、前記触媒金属化合物に由来のピークのほか、硫黄としては硫黄 1 s 軌道のピークが、ピークトップ位置で  $2470 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$  の範囲に見出せることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の触媒前駆体。
- [請求項6] 前記触媒金属化合物が、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム及び白金の少なくともいずれか 1 種を含む金属塩又は金属錯体であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の触媒前

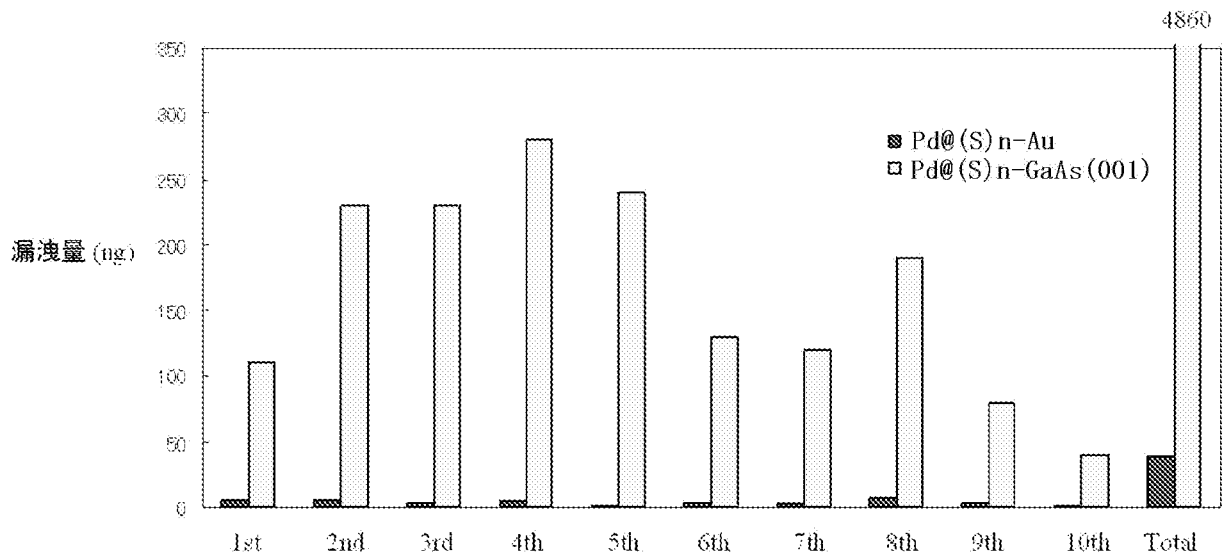
駆体。

- [請求項7] 前記構造体が、板状、メッシュ状、円筒状、コイル状若しくは粒子状の形状又はこれらの組み合わせ形状を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載の触媒前駆体。
- [請求項8] 前記構造体が、複数組み合わせられて3次元的構造を形成していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載の触媒前駆体。
- [請求項9] カロ酸を含有する溶液の中に、全体が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体又は少なくとも表面が金若しくは金を主成分とする金合金からなる構造体を浸漬する表面処理工程と、前記構造体の表面に触媒金属化合物を結合又は吸着させる担持工程と、を有することを特徴とする触媒前駆体の製造方法。
- [請求項10] 前記カロ酸を含有する溶液が、硫黄を構成元素として含む酸と酸化剤とを含有する溶液、硫黄を構成元素として含む酸を電気化学的に酸化した溶液又は過硫酸塩と硫酸とを含有する溶液であることを特徴とする請求項9に記載の触媒前駆体の製造方法。
- [請求項11] 前記カロ酸を含有する溶液が、ピランハ (piranha) 溶液であることを特徴とする請求項9に記載の触媒前駆体の製造方法。
- [請求項12] 溶媒に原料として又は原料の一部として、ハロゲン化炭化水素化合物を存在させた溶液中に、請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体を浸漬することによって、該触媒前駆体から触媒活性種を放出させることを特徴とする触媒前駆体の使用方法。
- [請求項13] 請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体を用いて行う有機化合物の炭素 - 炭素結合形成反応。
- [請求項14] 請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体を用いて行う有機化合物の炭素 - 窒素結合形成反応。
- [請求項15] 請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体を用いて行う有機化合物の炭素 - 酸素結合形成反応。

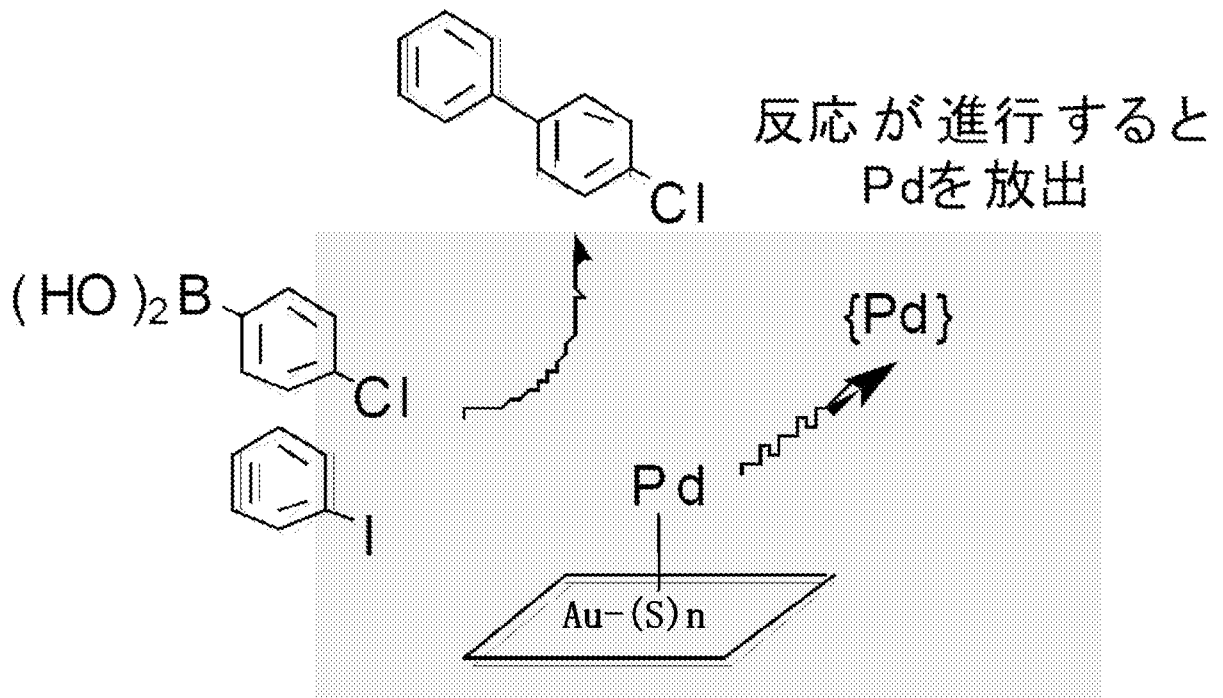
[請求項16] 請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体をメッシュ状の形状の構造体とし、かつ、反応基質を溶媒に溶解した反応溶液に前記構造体を浸漬し、かつ、前記反応溶液を機械的に攪拌して、前記反応溶液が前記構造体の表面に沿う流れとメッシュの目を貫通する流れとを形成するように流動させ、反応を進めることを特徴とする触媒前駆体の使用方法。

[請求項17] 請求項1乃至8のいずれかの触媒前駆体が反応部に装着されていることを特徴とするリアクター。

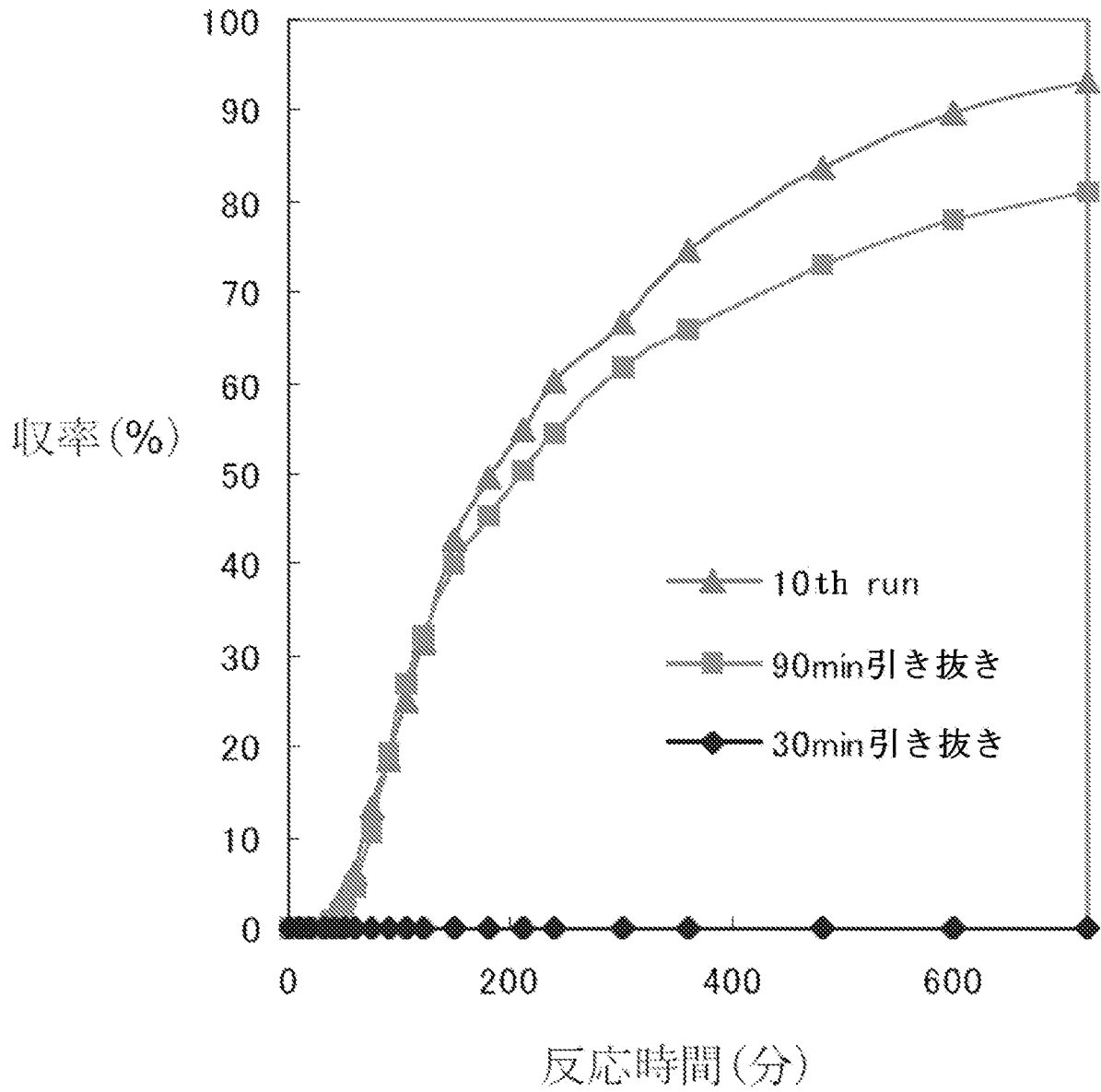
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/062065

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See extra sheet.

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)

B01J31/26, B01J37/02, C07C2/82, C07C15/52, C07C15/54, C07C17/263, C07C25/18, C07C41/30, C07C43/225, C07C201/12, C07C205/06, C07C231/12, C07C231/14, C07C233/08, C07D491/113, C07B61/00

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2007-054790 A (National University Corporation Chiba University), 08 March 2007 (08.03.2007), claims; paragraphs [0016], [0022]; example 10 & WO 2007/023942 A1        | 1-17                  |
| A         | JP 2005-270918 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraph [0061] (Family: none) | 1-17                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 October, 2010 (06.10.10)

Date of mailing of the international search report  
19 October, 2010 (19.10.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062065

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2004-130258 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science),<br>30 April 2004 (30.04.2004),<br>claims; paragraph [0013]<br>& US 2005/0182214 A1 & EP 1552884 A1<br>& WO 2004/033093 A1 | 1-17                  |
| A         | JP 2004-188390 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.),<br>08 July 2004 (08.07.2004),<br>example 1<br>(Family: none)   | 1-17                  |
| A         | JP 2000-290099 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.),<br>17 October 2000 (17.10.2000),<br>claims; examples<br>(Family: none)  | 1-17                  |



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/062065

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B01J31/26(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C2/82(2006.01)i,  
C07C15/52(2006.01)i, C07C15/54(2006.01)i, C07C17/263(2006.01)i,  
C07C25/18(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/225(2006.01)i,  
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/06(2006.01)i, C07C231/12(2006.01)i,  
C07C231/14(2006.01)i, C07C233/08(2006.01)i, C07D491/113(2006.01)i,  
C07B61/00(2006.01)n*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

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. B01J31/26, B01J37/02, C07C2/82, C07C15/52, C07C15/54, C07C17/263, C07C25/18, C07C41/30, C07C43/225, C07C201/12, C07C205/06, C07C231/12, C07C231/14, C07C233/08, C07D491/113, C07B61/00

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

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2010年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010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)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| A               | JP 2007-054790 A (国立大学法人千葉大学)<br>2007.03.08, 【特許請求の範囲】, 【0016】, 【0022】,<br>【実施例10】 & WO 2007/023942 A1 | 1-17           |
| A               | JP 2005-270918 A (独立行政法人物質・材料研究機構)<br>2005.10.06, 【特許請求の範囲】, 【0061】 (ファミリーなし)                          | 1-17           |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.10.2010

国際調査報告の発送日

19.10.2010

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)

佐藤 哲

4G

3947

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A               | JP 2004-130258 A (独立行政法人物質・材料研究機構)<br>2004.04.30, 【特許請求の範囲】, 【0013】 & US 2005/0182214 A1<br>& EP 1552884 A1 & WO 2004/033093 A1 | 1-17           |
| A               | JP 2004-188390 A (株式会社豊田中央研究所)<br>2004.07.08, 実施例1 (ファミリーなし)  | 1-17           |
| A               | JP 2000-290099 A (株式会社日本触媒)<br>2000.10.17, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)   | 1-17           |

## 発明の属する分野の分類

B01J31/26(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C2/82(2006.01)i, C07C15/52(2006.01)i,  
C07C15/54(2006.01)i, C07C17/263(2006.01)i, C07C25/18(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i,  
C07C43/225(2006.01)i, C07C201/12(2006.01)i, C07C205/06(2006.01)i,  
C07C231/12(2006.01)i, C07C231/14(2006.01)i, C07C233/08(2006.01)i,  
C07D491/113(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n