

(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5月26日(26.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/062109 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/32 (2006.01) C07C 49/784 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01) C07C 49/84 (2006.01)
C07C 15/14 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 41/30 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
C07C 43/205 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07C 45/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070101
- (22) 国際出願日: 2010年11月11日(11.11.2010)
- (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 2009-265484 2009年11月20日(20.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人新潟大学 (NIGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 萩原 久大 (HAGIWARA, Hisahiro) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 新潟大学大学院自然科学研究科内 Niigata (JP). 坪川 紀夫 (TSUBOKAWA, Norio) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 新潟大学工学部内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 牛木 護 (USHIKI, Mamoru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル3階 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, 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, RS, 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))



WO 2011/062109 A1

(54) Title: PALLADIUM CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCTION OF BISARYL COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: パラジウム触媒及びそれを用いたビスアリール化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a novel palladium catalyst which does not undergo leakage, can be recycled, does not require the use of any phosphorus-containing ligand, and has a high catalytic activity; and a process for producing a novel bisaryl compound using the palladium catalyst. In the production of a bisaryl compound by reacting an aromatic halide with an aromatic boronic acid in the presence of a palladium catalyst and a base, the palladium catalyst comprises a dendrimer containing a silica particle as a core and a palladium compound dissolved in an ionic liquid and supported on the dendrimer.

(57) 要約: 漏洩がなくリサイクル使用可能であり、リン系配位子の使用を必要としない高い触媒活性を有する新規のパラジウム触媒と、このパラジウム触媒を用いた新規のビスアリール化合物の製造方法を提供する。パラジウム触媒及び塩基の存在下において、芳香族ハロゲン化合物と芳香族ボロン酸とを反応させてビスアリール化合物を製造するに際し、前記パラジウム触媒として、シリカ粒子を核とするデンドリマーにイオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させてなるパラジウム触媒を用いた。

明 細 書

発明の名称：

パラジウム触媒及びそれを用いたビスアリール化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、鈴木－宮浦反応用のパラジウム触媒と、このパラジウム触媒を用いたビスアリール化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 鈴木－宮浦反応は、芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸とのカップリング反応である。この反応は、塩基の存在下、パラジウムにより触媒され、通常は触媒の活性化のためリン系の配位子が必要である。そして、生成物であるビスアリール化合物は、医薬品や有機電子材料として有用な物質であるため、基礎研究のみならず工業的にも利用されている有用な反応である。

[0003] しかし、パラジウムは高価であり、また、製品中への混入が規制されているため、漏洩がなくリサイクル使用可能なパラジウム触媒の開発が期待されている。併せて、高価で毒性のあるリン系配位子の使用を必要としない高い触媒活性も要求されている。

[0004] なお、反応後のパラジウム触媒のリサイクル使用に関し、非特許文献 1 には、ヒドロキシアパタイト固定化パラジウム触媒が、ブロモベンゼンとフェニルホウ酸を用いた鈴木－宮浦カップリングに活性を示し、触媒回転効率（TON）も高いことが示されているが、触媒の活性がやや低く、反応温度 120℃という厳しい反応条件が必要であるという欠点があった。

[0005] また、非特許文献 2 には、配位子としてアリールホスフィンを有する非架橋性両親媒性高分子を用いた固相パラジウム触媒が鈴木－宮浦カップリングに活性を示し、TON も高いことが示されているが、非特許文献 1 と同様、反応温度 100℃という厳しい反応条件が必要である。さらに、非架橋性両親媒性高分子を作成するためのコストが高いという欠点があった。

[0006] なお、本発明者は、これらの欠点を解消するために、イオン液体に溶解し

たパラジウム化合物を多孔質担体に固定化させたパラジウム触媒を開発している（特許文献1）が、より高性能のパラジウム触媒の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-184418号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：金田清臣，有機合成化学協会誌，61，436(2003)

非特許文献2：山田陽一，薬学雑誌，125，749(2005)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本発明は、漏洩がなくリサイクル使用可能であり、リン系配位子の使用を必要としない高い触媒活性を有する新規のパラジウム触媒と、このパラジウム触媒を用いた新規のビスアリール化合物の製造方法を提供することを目的とする。

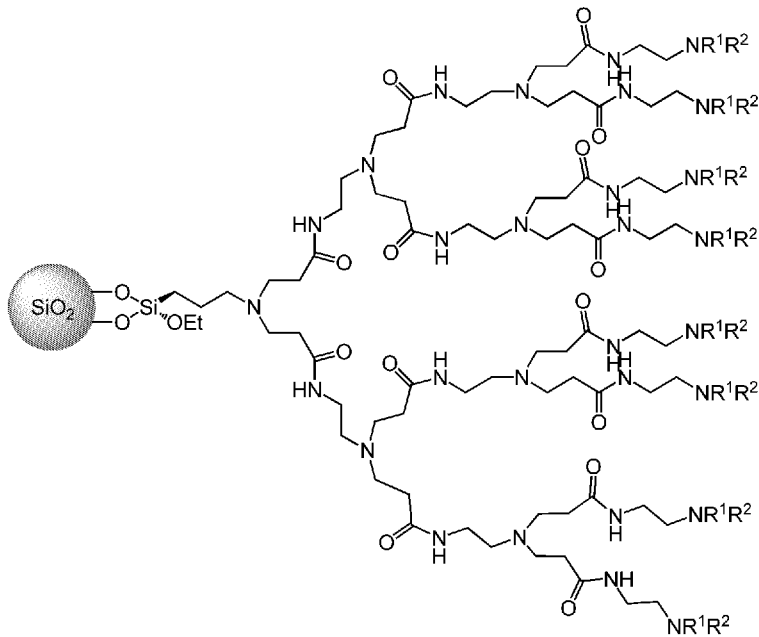
課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、シリカ粒子を核とする dendrimer にイオン液体を用いて酢酸パラジウムを担持させてなるパラジウム触媒を用いることで、鈴木-宮浦反応を収率よく進行させることができることを見出し、本発明に想到した。

[0011] すなわち、本発明のビスアリール化合物の製造方法は、パラジウム触媒及び塩基の存在下において、芳香族ハロゲン化合物と芳香族ボロン酸とを反応させてビスアリール化合物を製造するに際し、前記パラジウム触媒として、シリカ粒子を核とする dendrimer にイオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させてなるパラジウム触媒を用いることを特徴とする。

[0012] また、前記シリカ粒子を核とする dendrimer が下記式（式中、 R^1 、 R^2 は、水素又はメチル基）で表されるものであることを特徴とする。

[0022] [化2]



[0023] また、前記シリカ粒子の粒子径が1～100nmの範囲であることを特徴とする。

[0024] また、前記パラジウム化合物が酢酸パラジウムであることを特徴とする。

[0025] また、前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする。

[0026] また、前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульホニル)イミドであることを特徴とする。

[0027] また、前記イオン液体が1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする。

発明の効果

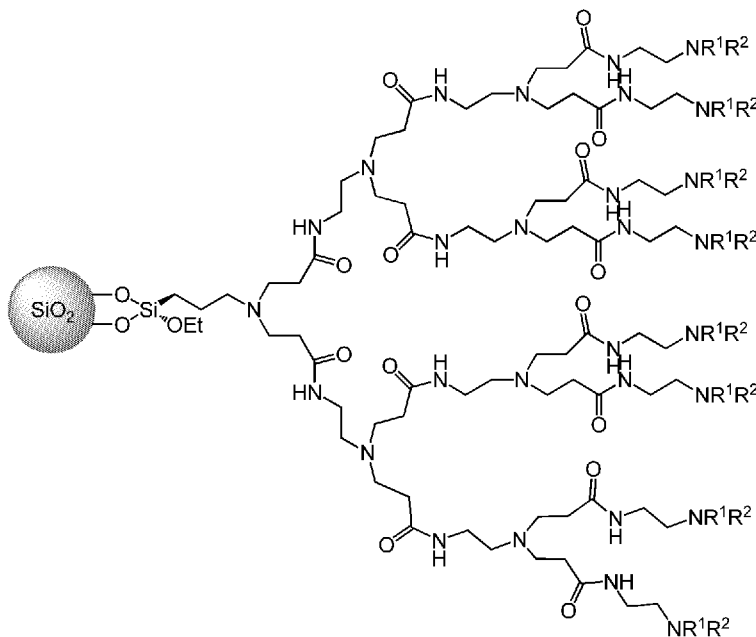
[0028] 本発明によれば、漏洩がなくリサイクル使用可能であり、リン系配位子の使用を必要としない高い触媒活性を有する新規のパラジウム触媒と、このパラジウム触媒を用いた新規のビスアリアル化合物の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明のパラジウム触媒は、シリカ粒子を核とする dendrimer にイオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させてなるものである。

[0030] ここで、シリカ粒子を核とする dendrimer としては、dendrimer の種類、dendrimer の分岐の数などに限定されず、イオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させることができるものであれば任意のものを用いることができるが、例えば、下記式（式中、 R^1 、 R^2 は、水素又はメチル基）で表されるものを用いることができる。また、シリカ粒子としては、好ましくは、粒子径が 1 ~ 100 nm の範囲のものが用いられる。

[0031] [化3]



[0032] また、パラジウム化合物には、酢酸パラジウム ($Pd(OAc)_2$ 、ここで (OAc) は酢酸残基)、塩化パラジウム ($PdCl_2$) などのパラジウム塩、パラジウムブラック (Pd)、テトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム ($Pd(PPh_3)_4$ 、ここで Ph はフェニル基) などのパラジウム錯体など、一般に知られているパラジウム化合物が含まれる。これらの中では、特に酢酸パラジウムが好適に用いられる。

[0033] そして、パラジウム化合物は、イオン液体に溶解した状態で dendrimer に担持されている。イオン液体としては、常温、好ましくは 35°C 以下で液体であって、パラジウム化合物を溶解できるものであればよく、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ($[bmim]P$

F₆)、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([hmim]PF₆)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)イミド ([bmim]NTf₂)などを用いることができる。

[0034] 本発明のビスアリール化合物の製造方法は、パラジウム触媒及び塩基の存在下において、芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸とを反応させてビスアリール化合物を製造するに際し、上記の本発明のパラジウム触媒を用いるものである。なお、芳香族ハロゲン化物、芳香族ボロン酸としては、特定のものに限定されず、あらゆる種類の芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸の組合せにて、鈴木-宮浦反応によるビスアリール化合物の製造が可能である。

[0035] ここで、塩基としては有機及び無機の塩基を用いることができ、特定のものに限定されないが、特に炭酸カリウムが好適に用いられる。また、芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸との反応は通常用いられる有機溶媒中でも進行するが、エタノールと水の混合溶媒中において最も効率よく行われる。

[0036] 以上の本発明のパラジウム触媒は、触媒回転効率(TON)が10万に達する極めて高い活性を示し、濾過により容易に回収されリサイクル可能であり、マイクロリアクター中でも使用可能である、という利点を有する。また、このパラジウム触媒を用いたビスアリール化合物の製造方法は、反応に配位子を必要とせず、反応はエタノールと水の混合溶媒中で進行して環境対応度が高い。また、反応は室温で進行して加熱の必要がなく、さまざまな化合物を反応させることができる。また、立体障害により従来は高い収率での合成が困難であったオルト位に置換基のあるビフェニル化合物を高い収率で合成可能である。さらに、生成物の単離に抽出操作を必要とせず、簡単に生成物を単離できる。

[0037] 以下、具体的な実施例に基づいて、本発明について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例によって制限されるものではない。

実施例 1

[0038] [パラジウム触媒の調製]

(1) シリカ粒子を核とする dendrimer の調製

シリカゲル (5.0 g、粒径 16 nm、表面積 200 m²/g) および γ -アミノトリエトキシシラン (150 mL、5%トルエン溶液) の懸濁液を 8 時間加熱還流した。遠心分離後、ソックスレー抽出器を用い 24 時間トルエンにてシリカゲルを抽出した。その後、室温で減圧下乾燥した。

[0039] 続いて、上記シリカゲル 0.5 g にメタノール 20 mL およびメチルアクリレート (0.2 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄した。

[0040] 続いて、上記シリカゲルにメタノール (20 mL) およびエチレンジアミン (1.0 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄した。

[0041] 続いて、上記シリカゲルにメタノール 20 mL およびメチルアクリレート (0.4 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄した。

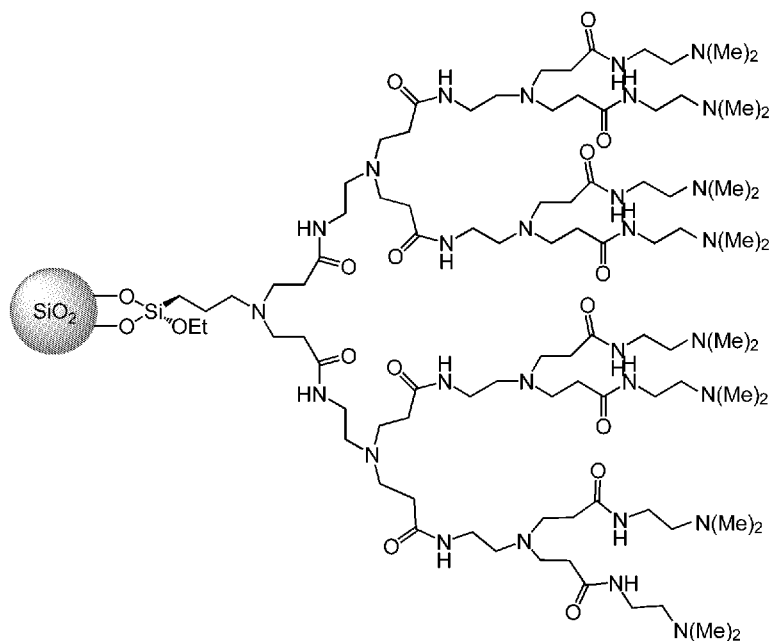
[0042] 続いて、上記シリカゲルにメタノール (20 mL) およびエチレンジアミン (2.0 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄した。

[0043] 続いて、上記シリカゲルにメタノール 20 mL およびメチルアクリレート (0.4 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄した。

[0044] 最後に、上記シリカゲルにメタノール (20 mL) および N,N-ジメチルエチレンジアミン (2.0 mL) を加え、50°C にて 24 時間攪拌した。遠心分離によりシリカゲルを単離し、メタノールで数回洗浄し、下記式で表される dendrimer を得た。

[0045]

[化4]



[0046] (2) パラジウム触媒の調製

イオン液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([bmim]PF₆) を用いてパラジウム触媒を調製した。

[0047] 10ml試験管に上記の方法で調製した dendrimer (200mg) を入れた。そこに、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (19mg、10質量%) 及び酢酸パラジウム (36mg、0.16mmol) のテトラヒドロフラン (2ml) 溶液を加え、室温で4時間攪拌した。THFを減圧留去し、表面をジエチルエーテルでゆすいだ。さらに減圧下で乾燥し、担持触媒 (247mg) を得た。酢酸パラジウムの担持量は0.65mmol/gであった。

実施例 2

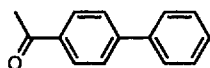
[0048] 以下、実施例1で得たパラジウム触媒を用いてビスアリール化合物を合成した。

[0049] [反応例1]

10ml試験管に4-ブロモアセトフェノン (100mg、0.50mmol)、フェニルボロン酸 (85mg、0.70mmol、1.4eq)、

炭酸カリウム（138mg、1.0mmol、2.0eq）、パラジウム触媒（8mg、0.005mmol、0.01eq）、50%エタノール水溶液（2ml）を加え、室温で撹拌を開始した。30分撹拌後、反応を止め、遠心分離機で触媒を分離し、ジエチルエーテル/エタノールでデカンテーション、ショートカラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/3）、カラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10）により分離精製を行い、下記の目的物（102mg、100%）を得た。

[0050] [化5]

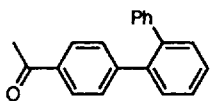


[0051] なお、反応液中へのパラジウムの漏洩は2.4ppm（1%）と、極めて低レベルであった。また、使用済みの触媒は、少なくとも5回、平均収率93%でリサイクルすることができた。

[0052] [反応例2]

10ml試験管に4-ブロモアセトフェノン（100mg、0.50mmol）、2-フェニルフェニルボロン酸（138mg、0.70mmol、1.4eq）、炭酸カリウム（139mg、1.0mmol、2.0eq）、パラジウム触媒（8mg、0.005mmol、0.01eq）、50%エタノール水溶液（2ml）を加え、室温で撹拌を開始した。30分撹拌後、反応を止め、遠心分離機で触媒を分離し、ジエチルエーテル/エタノールでデカンテーション、ショートカラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/3）、カラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10）により分離精製を行い、下記の目的物（134mg、98%）を得た。

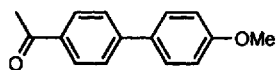
[0053] [化6]



[0054] [反応例3]

10ml試験管に4-ブロモアセトフェノン(101mg、0.50mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸(106mg、0.70mmol、1.4eq)、炭酸カリウム(138mg、1.0mmol、2.0eq)、パラジウム触媒(8mg、0.005mmol、0.01eq)、50%エタノール水溶液(2ml)を加え、室温で攪拌を開始した。30分攪拌後、反応を止め、遠心分離機で触媒を分離し、ジエチルエーテル/エタノールでデカンテーション、ショートカラム(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/1)、カラム(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/3)により分離精製を行い、下記の目的物(104mg、90%)を得た。

[0055] [化7]



[0056] [その他の反応例]

種々の芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸に、上記のパラジウム触媒(0.01eq)を用いて、50%エタノール水溶液中で反応を行った。その結果を表に示す。多様な基質に対応して、高収率で目的物が得られた。

[0057]

[表1]

	芳香族ハロゲン化物	芳香族ボロン酸	生成物	温度(°C)	時間(h)	収率(%)
1				室温	0.5	100
2				室温	0.5	100
3				リフラックス	24	14
4				室温~60°C	21	47
5				室温	1	98
6				室温	10	98
7				室温	0.5	90
8				室温	4	73
9				室温	6	95
10				室温	0.5	99
11				室温	5	62
12				室温~60	8	68
13				室温	4	86

実施例 3

[0058] [パラジウム触媒の調製]

イオン液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン sulfonil)イミド([bmim]NTf₂)を用いてパラジウム触媒を調製した。

[0059] 10ml試験管に実施例1に記載の方法で調製した dendrimer (50mg)を入れた。そこに、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチル sulfonil)イミド(13mg、26質量%)及び酢酸パラジウム(15mg、0.06mmol)のテトラヒドロフラン(4ml)溶液を加え、室温で4時間攪拌した。THFを減圧留去し、表面をジエチルエーテルでゆすいだ。さらに減圧下で乾燥し、担持触媒(60mg)を得た。酢酸パラジウムの担持量は0.83mmol/gであった。

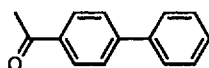
実施例 4

[0060] [反応例]

実施例3で得たパラジウム触媒を用いてビスアリール化合物を合成した。

[0061] 10ml試験管に4-ブロモアセトフェノン(100mg、0.50mmol)、フェニルボロン酸(85mg、0.70mmol、1.4eq)、炭酸カリウム(138mg、1.0mmol、2.0eq)、パラジウム触媒(6mg、0.005mmol、0.01eq)、50%エタノール水溶液(2ml)を加え、室温で攪拌を開始した。45分攪拌後、反応を止め、遠心分離機で触媒を分離し、ジエチルエーテル/エタノールでデカンテーション、シヨートカラム(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/3)、カラム(酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10)により分離精製を行い、下記の目的物(100mg、100%)を得た。

[0062] [化8]



実施例 5

[0063] [パラジウム触媒の調製]

イオン液体として1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ([hmim] PF₆) を用いてパラジウム触媒を調製した。

[0064] 10 ml 試験管に実施例1に記載の方法で調製した dendrimer (50 mg) を入れた。そこに、1-ブチル-3-ヘキシルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (21 mg、30 質量%) 及び酢酸パラジウム (15 mg、0.06 mmol) の THF (4 ml) 溶液を加え、室温で4時間攪拌した。THFを減圧留去し、表面をジエチルエーテルでゆすいだ。さらに減圧下で乾燥し、担持触媒 (75 mg) を得た。酢酸パラジウムの担持量は0.84 mmol/gであった。

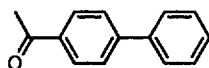
実施例 6

[0065] [反応例]

実施例5で得たパラジウム触媒を用いてビスアリール化合物を合成した。

[0066] 10 ml 試験管に4-ブロモアセトフェノン (100 mg、0.50 mmol)、フェニルボロン酸 (85 mg、0.70 mmol、1.4 eq)、炭酸カリウム (138 mg、1.0 mmol、2.0 eq)、パラジウム触媒 (6 mg、0.005 mmol、0.01 eq)、50%エタノール水溶液 (2 ml) を加え、室温で攪拌を開始した。15分攪拌後、反応を止め、遠心分離機で触媒を分離し、ジエチルエーテル/エタノールでデカンテーション、シヨートカラム (酢酸エチル/n-ヘキサン=1/3)、カラム (酢酸エチル/n-ヘキサン=1/10) により分離精製を行い、下記の目的物 (100 mg、100%) を得た。

[0067] [化9]



比較例 1

[0068] イオン液体を用いずに酢酸パラジウムを dendrimer に担持した触媒を調製し、この触媒を用いた反応を試みた。

[0069] 窒素雰囲気下、10 ml 試験管に、実施例1に記載の方法で調製した den-

ドリマー（99.9 mg）を加えた。さらに酢酸パラジウム（22.4 mg、0.10 mmol）をテトラヒドロフラン（1.5 ml）に溶解させ、その溶液をカヌーで滴下し、室温で4時間攪拌した。攪拌後、溶媒を減圧除去し、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧下で乾燥し、担持触媒（106.3 mg）を得た。酢酸パラジウムの担持量は0.94 mmol/gであった。

[0070] 10 ml 試験管に4-ブロモアセトフェノン（100.0 mg、0.50 mmol）、フェニルボロン酸（85.4 mg、0.70 mmol、1.4 eq）、炭酸カリウム（139.8 mg、1.0 mmol、2.0 eq）、パラジウム触媒（26.9 mg、0.025 mmol、0.05 eq）、50%エタノール水溶液（2 ml）を加え、室温で攪拌を開始した。24時間攪拌後、反応を止め、ジエチルエーテルを加えデカンテーションし、ショートカラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/7）、カラム（酢酸エチル/n-ヘキサン=1/7）により分離精製を行い、目的物と原料の混合物（79.8 mg）を得た。¹H-NMR（270 MHz）の積分値より、目的物を49.6 mg（50.6%）、原料を30.2 mg（30.3%）と算出した。

[0071] 以上のように、イオン液体を用いずに酢酸パラジウムを dendrimer に担持した触媒の活性は低く、50%エタノール中の4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸との反応において、室温24時間で生成物の収率は51%であった。

比較例 2

[0072] dendrimer を用いずに触媒を調製し、この触媒を用いた反応を試みた。

[0073] ジエチルアミノプロピル基で表面修飾した無定形アルミナに1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートを用いて酢酸パラジウムを固定化した。この触媒を用い、50%エタノール水溶液中で4-ブロモアセトフェノンと2-メチルフェニルボロン酸との反応を加熱還流下、8時間行ったが、原料を完全回収した。また、4-ブロモアセトフェノンと2,6-ジメチルフェニルボロン酸との反応も原料を完全回収した。

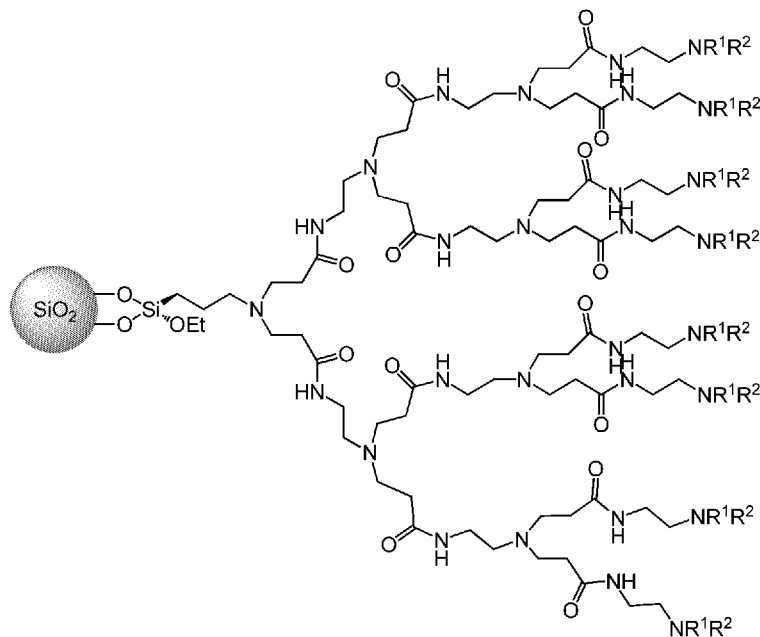
[0074] 以上のように、デンドリマーを用いずに触媒を調製した場合、反応は全く進行しなかった。

請求の範囲

[請求項1] パラジウム触媒及び塩基の存在下において、芳香族ハロゲン化物と芳香族ボロン酸とを反応させてビスアリール化合物を製造するに際し、前記パラジウム触媒として、シリカ粒子を核とする dendrimer にイオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させてなるパラジウム触媒を用いることを特徴とするビスアリール化合物の製造方法。

[請求項2] 前記シリカ粒子を核とする dendrimer が下記式（式中、 R^1 、 R^2 は、水素又はメチル基）で表されるものであることを特徴とする請求項1記載のビスアリール化合物の製造方法。

[化1]



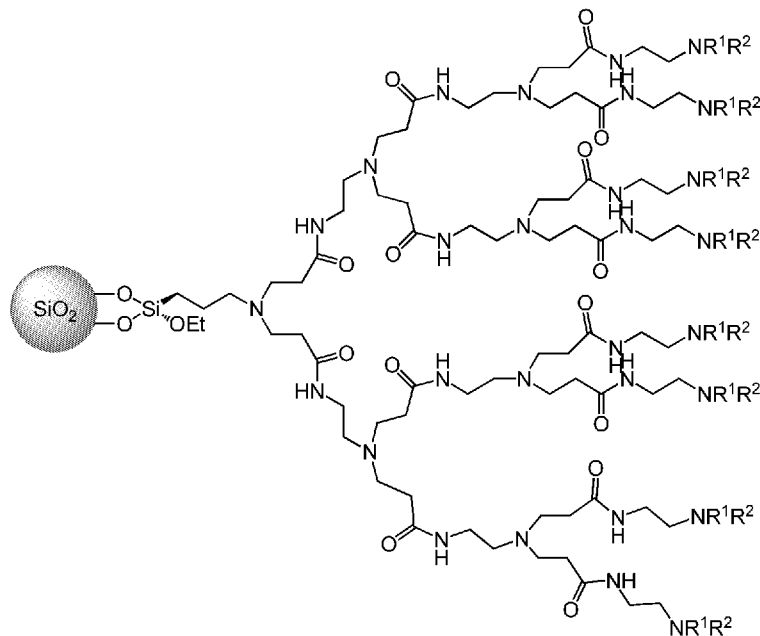
[請求項3] 前記シリカ粒子の粒子径が1～100nmの範囲であることを特徴とする請求項2記載のビスアリール化合物の製造方法。

[請求項4] 前記パラジウム化合物が酢酸パラジウムであることを特徴とする請求項2記載のビスアリール化合物の製造方法。

[請求項5] 前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする請求項4記載のビスアリール化合物の製造方法。

- [請求項6] 前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン sulfonil) イミドであることを特徴とする請求項4記載のビスアリール化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記イオン液体が1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする請求項4記載のビスアリール化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記塩基は炭酸カリウムであり、前記芳香族ハロゲン化物と前記芳香族ボロン酸との反応が水とエタノールの混合溶媒中において行われることを特徴とする請求項2記載のビスアリール化合物の製造方法。
- [請求項9] シリカ粒子を核とする dendrimer にイオン液体に溶解したパラジウム化合物を担持させてなることを特徴とするパラジウム触媒。
- [請求項10] 前記シリカ粒子を核とする dendrimer が下記式(式中、 R^1 、 R^2 は、水素又はメチル基)で表されるものであることを特徴とする請求項9記載のパラジウム触媒。

[化2]



- [請求項11] 前記シリカ粒子の粒子径が1~100nmの範囲であることを特徴とする請求項10記載のパラジウム触媒。

- [請求項12] 前記パラジウム化合物が酢酸パラジウムであることを特徴とする請求項10記載のパラジウム触媒。
- [請求項13] 前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする請求項12記載のパラジウム触媒。
- [請求項14] 前記イオン液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)イミドであることを特徴とする請求項12記載のパラジウム触媒。
- [請求項15] 前記イオン液体が1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートであることを特徴とする請求項12記載のパラジウム触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C1/32(2006.01)i, B01J31/04(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i, C07C45/68(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i, C07C49/84(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F7/18(2006.01)n,
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)

C07C1/32, B01J31/04, C07C15/14, C07C41/30, C07C43/205, C07C45/68, C07C49/784, C07C49/84, C07B61/00, C07F7/18, C07F15/00

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)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-184418 A (Niigata University), 14 August 2008 (14.08.2008), claim 1; paragraphs [0016] to [0021] (Family: none)	1,9-15 2-8
Y A	HAGIWARA, H. et al., Nano-silica PAMAM Dendrimer as a Novel Catalyst for Knoevenagel Reactions, Chem. Lett., 2009.09, Vol. 38, No. 9, p. 926-927, Scheme 1	1,9-15 2-8
Y A	WO 2008/118097 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1, 3, 4, 9, 20; page 7, lines 11 to 13 & JP 2010-522078 A & US 2010/0113832 A1 & EP 2148740 A1	1,9-15 2-8

 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
04 February, 2011 (04.02.11)Date of mailing of the international search report
22 February, 2011 (22.02.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	ALPER, H. et al., Heck reaction using palladium complexed to dendrimers on silica, Can. J. Chem., 2000.06, Vol. 78, No. 6, p. 920-924, Fig. 1	1, 9-15 2-8
A	LI, Y. et al., The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B, 2001.09, Vol. 105, No. 37, p. 8938-8943, 'Experimental Section', 'Preparation of Dendrimer-Pd Nanoparticles'	1-15
P,A	Hisahiro HAGIWARA et al., "Nano Silica Dendrimer Koteika Pd Shokubai no Kaihatsu to Suzuki-Miyaura Hanno eno Tenkai", 90th Annual Meeting of Chemical Society of Japan in Spring (2010) Koen Yokoshu IV, 2010.03, page 1557, fig. 1	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070101

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

C07F15/00 (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. C07C1/32(2006.01)i, B01J31/04(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i, C07C45/68(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i, C07C49/84(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F7/18(2006.01)n, C07F15/00(2006.01)n

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. C07C1/32, B01J31/04, C07C15/14, C07C41/30, C07C43/205, C07C45/68, C07C49/784, C07C49/84, C07B61/00, C07F7/18, C07F15/00

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	1971-2011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)

JSTPlus(JDreamII)

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
Y A	JP 2008-184418 A (国立大学法人 新潟大学) 2008.08.14, 請求項1, 【016】-【021】 (ファミリーなし)	1, 9-15 2-8
Y A	HAGIWARA, H. et al., Nano-silica PAMAM Dendrimer as a Novel Catalyst for Knoevenagel Reactions, Chem. Lett., 2009.09, Vol. 38, No. 9, p. 926-927, Scheme 1	1, 9-15 2-8

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

04.02.2011

国際調査報告の発送日

22.02.2011

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)

西山 義之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3129

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
Y A	WO 2008/118097 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2008.10.02, 請求項1, 3, 4, 9, 20, 第7頁第11行ー第13行 & JP 2010-522078 A & US 2010/0113832 A1 & EP 2148740 A1	1, 9-15 2-8
Y A	ALPER, H. et al., Heck reaction using palladium complexed to dendrimers on silica, Can. J. Chem., 2000.06, Vol. 78, No. 6, p. 920-924, Fig. 1	1, 9-15 2-8
A	LI, Y. et al., The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B, 2001.09, Vol. 105, No. 37, p. 8938-8943, 「Experimental Section」の「Preparation of Dendrimer-Pd Nanoparticles」	1-15
P, A	萩原久大他, ナノシリカ dendrimer 固定化 Pd 触媒の開発と鈴木-宮浦反応への展開, 日本化学会第 90 春季年会(2010) 講演予稿集 IV, 2010.03, p. 1557, Figure 1	1-15