

(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
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111468 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/32 (2006.01) C07C 41/32 (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01) C07C 43/205 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) C07C 45/71 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 45/72 (2006.01)
C07C 15/14 (2006.01) C07C 49/784 (2006.01)
C07C 15/27 (2006.01) C07C 49/84 (2006.01)
C07C 17/263 (2006.01) C07C 67/343 (2006.01)
C07C 25/18 (2006.01) C07C 69/76 (2006.01)
C07C 37/11 (2006.01) C07C 201/12 (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052625
- (22) 国際出願日: 2012年2月6日(06.02.2012)
- (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 2011-032892 2011年2月18日(18.02.2011) 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(NIIGATA 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).
- (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,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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))

(54) Title: PALLADIUM CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING 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: Provided are a novel palladium catalyst which is very safe and recyclable, and a method for producing a novel bisaryl compound using the palladium catalyst. When an aromatic halide and an aromatic boronic acid are reacted in the presence of a palladium catalyst and base to produce a biaryl compound, the palladium catalyst used is a palladium catalyst formed by fixing, on a porous carrier, a palladium compound dissolved in an ionic liquid, and then covering the fixed compound with a polymer.

(57) 要約: 高い安定性とリサイクル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アリール化合物を製造するに際し、パラジウム触媒として、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させた後に高分子で被覆してなるパラジウム触媒を用いた。



WO 2012/111468 A1

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、より高い安定性とリサイクル性を有する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、高い安定性とリサイクル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、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆することで、高い安定性とリサイクル性を有し、鈴木-宮浦カップリング反応を収率よく進行させることのできるパラジウム触媒が得られることを見出し、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、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後に高分子で被覆してなるパラジウム触媒を用いるものである。

[0012] 本発明のビアリール化合物の製造方法は、前記パラジウム触媒として、1

ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなるパラジウム触媒を用いるものである。

[0013] 本発明のビアリアル化合物の製造方法は、前記パラジウム触媒として、１ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなるパラジウム触媒を用いるものである。

[0014] 本発明のビアリアル化合物の製造方法は、前記パラジウム触媒として、１ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるパラジウム触媒を用いるものである。

[0015] 本発明のビアリアル化合物の製造方法は、前記パラジウム触媒として、１ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるパラジウム触媒を用いるものである。

[0016] 本発明のパラジウム触媒は、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後に高分子で被覆してなるものである。

[0017] 本発明のパラジウム触媒は、１ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなるものである。

[0018] 本発明のパラジウム触媒は、１ーブチルー３－メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートに溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後

にポリスチレンで被覆してなるものである。

[0019] 本発明のパラジウム触媒は、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるものである。

[0020] 本発明のパラジウム触媒は、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるものである。

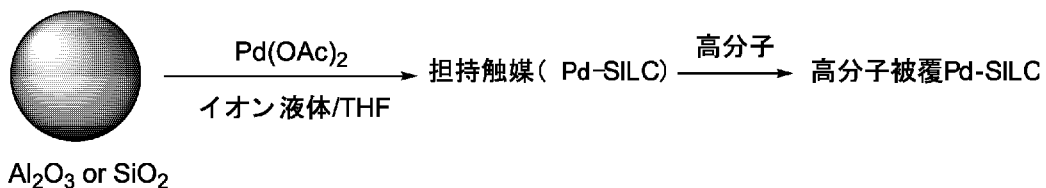
発明の効果

[0021] 本発明によれば、高い安定性とリサイクル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が提供される。

発明を実施するための形態

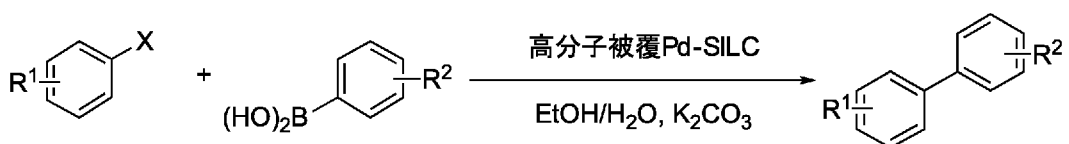
[0022] 本発明のパラジウム触媒は、イオン液体に溶解したパラジウム化合物を多孔質担体に固定化させた後に高分子で被覆してなるものである。

[0023] [化1]



[0024] このパラジウム触媒 (Pd-SILC) は、鈴木-宮浦反応に高い活性を示すとともに、濾過操作により回収され、リサイクル使用が可能である。

[0025] [化2]



[0026] ここで、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 (PdCl₂) 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 (PPh₃)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。

[0027] また、多孔質担体としては、特定のものに限定されず、シリカゲル、アルミナ、チタニア、ゼオライト、アパタイト、ヒドロキシアパタイトなどからなる一般的な多孔質固体を用いることができる。さらに、これらの形状も限定されず、無定形の多孔質担体、ハニカム状に成形したものなどを用いることができるが、好ましくは、無定形のものが用いられる。特に好ましくは、順相及び逆相の無定形シリカゲル、無定形アルミナが用いられる。

[0028] また、多孔質担体として、アミノ置換シラン化合物により前処理されたものを用いることができる。アミノ置換シラン化合物としては、特定のものに限定されるものではないが、例えば、3-(トリメトキシシリル)-N,N-ジエチルアミン ((C₂H₅)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃) などが好適に用いられる。また、3-(トリメトキシシリル)-チオプロパノール (HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃) で前処理した多孔質担体を用いることもできる。なお、3-(トリメトキシシリル)-N,N-ジエチルアミン ((C₂H₅)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃) で前処理されることにより、多孔質担体は、ジエチルアミノプロピル残基で表面修飾された状態になる。

[0029] 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多孔質担体に固定化されている。イオン液体としては、常温、好ましくは35℃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]PF₆)、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チルスルフォニルイミド ([bmim]TFSI)、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スルフォニルアミド ([bmim]NTf₂)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシア

ノボレート（[emim]TCB）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トロフルオロフォスフェート（[emim]FAP）などを用いることができるが、[bmim]PF₆が特に好適に用いられる。

[0030] さらに、イオン液体に溶解したパラジウム化合物を固定化させた多孔質担体は、高分子で被覆されている。高分子としては、特定のものに限定されず、一般的な合成樹脂を用いることができるが、例えば、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ABS樹脂などを用いることができる。

[0031] 本発明のビ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又はヘテロ芳香族ハロゲン化物と、芳香族ボロン酸又はヘテロ芳香族ボロン酸の組合せにて、鈴木-宮浦カップリングによるビアリール化合物の製造が可能である。

[0032] 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。

[0033] 以上の本発明のパラジウム触媒は、高い安定性と活性を示し、濾過により容易に回収されリサイクル可能であり、さらに、既知物質から簡便な操作で調製できる、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。さらに、均一系の触媒で見られるクラスター化による触媒の失活や触媒による生成物への汚染を防ぐことが可能となる。

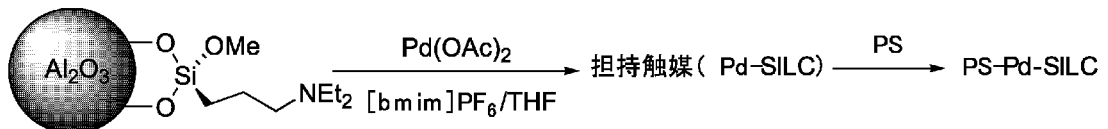
[0034] 以下、具体的な実施例に基づいて、本発明について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例によって制限されるものではない。

実施例 1

[0035] イオン液体 ($[bmim]PF_6$) に溶解した酢酸パラジウム ($Pd(OAc)_2$) をジエチルアミノプロピル残基 ($-(CH_2)_3NEt_2$) で表面修飾した多孔質の無定形アルミナ (Al_2O_3) の空孔内に固定させた後にポリスチレン (PS) で被覆してなるパラジウム触媒 (PS-Pd-SILC) を調製し、種々の反応を試みた。

[0036] [反応例 1]

[0037] [化3]



[0038] 触媒調製操作 (PS-Pd-SILCの調製) :

窒素雰囲気下、120°Cのオーブンで24時間乾燥した無定形アルミナ (日揮化学製、球状、比表面積152 m²/g、4.749 g) に3-(トリメトシキシリル) -プロピル-N,N-ジエチルアミン (1880 μl、7.5 mmol)、トルエン (38 ml) を加え、24時間加熱還流、攪拌した。室温まで冷却した後、デカンテーションにより溶媒と触媒を分離した。残留物を塩化メチレン (CH₂Cl₂) で洗浄し減圧下乾燥させ、ジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形アルミナ (5.034 g) を得た。

[0039] 30 mL ニロフラスコにジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形アルミナ (1.00 g)、イオン液体 $[bmim]PF_6$ (109 mg)、酢酸パラジウム (68 mg、0.3 mmol) を入れ、THF (2 mL) に懸濁させた。その後、窒素雰囲気下、室温にて4時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。続いて Et₂O (×5) により洗浄し、減圧下で乾燥し、担持触媒 Pd-SILC (1.132 g) を得た。担持量は 0.258 mmol/

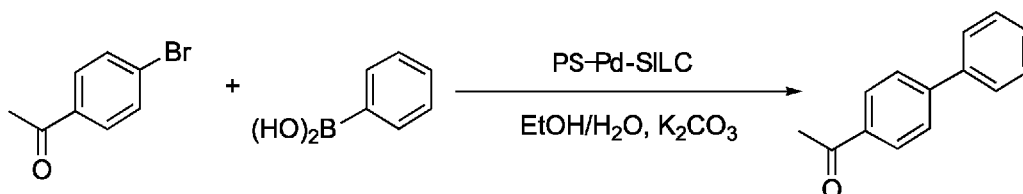
gであった。

[0040] 20 mL フラスコにシクロヘキサン (3 mL)、ポリスチレン (251 mg、分子量 25 万) を入れ、湯浴にて溶解させた。先に調製した Pd-SILC を入れ 5 分攪拌したのち、取り出して風乾した。この操作を 2 回繰り返し、PS-Pd-SILC を得た (1.151 g)。

[0041] 以下、このパラジウム触媒 (PS-Pd-SILC) を用いて種々の反応を試みた。

[0042] [反応例 2]

[0043] [化 4]

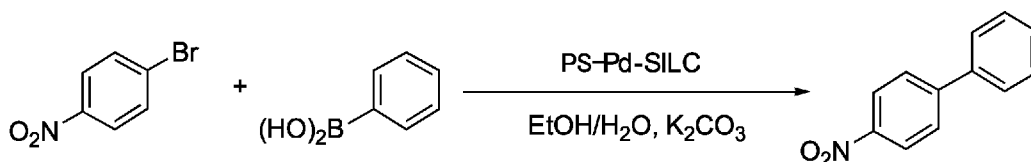


[0044] 4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに 4-ブロモアセトフェノン (131.4 mg、0.66 mmol)、炭酸カリ (182 mg、1.32 mmol)、フェニルボロン酸 (113 mg、0.924 mmol)、PS-Pd-SILC (117 mg、0.0033 mmol、0.5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で 1 時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物 4-フェニルアセトフェノン (129.6 mg、100%) を得た。

[0045] [反応例 3]

[0046] [化 5]

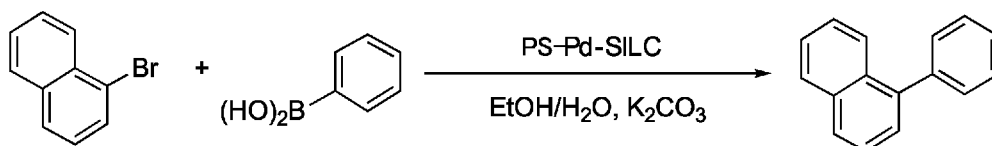


[0047] 4-ブロモニトロベンゼンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに4-ブロモニトロベンゼン (118 mg、0.584 mmol)、炭酸カリ (162 mg、1.32 mmol)、フェニルボロン酸 (100 mg、0.82 mmol)、PS-Pd-SILC (137.2 mg、0.0292 mmol、5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で9時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 10) により精製し、生成物4-フェニルニトロベンゼン (107 mg、92%) を得た。

[0048] [反応例4]

[0049] [化6]



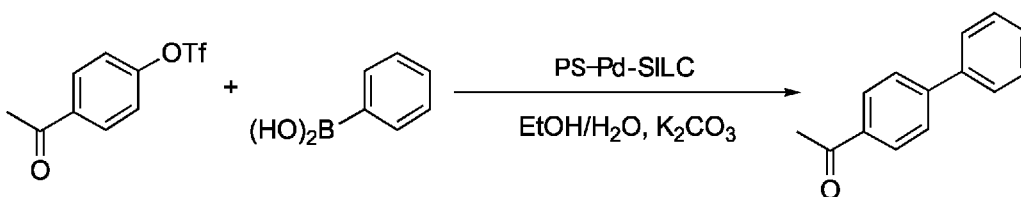
[0050] 1-ブロモナフタレンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに1-ブロモナフタレン (84 μ L、0.6 mmol)、炭酸カリ (166 mg、1.2 mmol)、フェニルボロン酸 (103 mg、0.82 mmol)、PS-Pd-SILC (130.7 mg、0.0292 mmol、5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で5時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 10) により精製し、生成物1-フェニルナフタレン (107 mg、88%) を得た。

[0051] [反応例5]

[0052]

[化7]

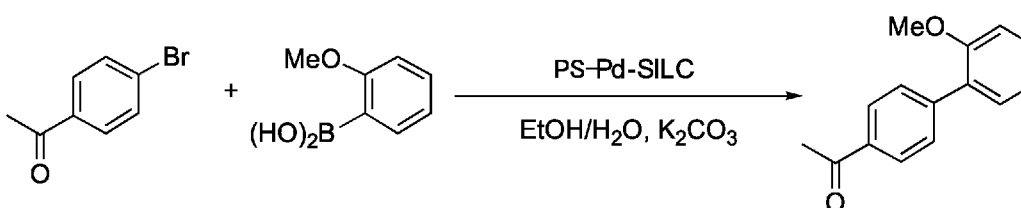


[0053] 4-アセチルトリフルオロメタンサルフォネートとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに炭酸カリ (166 mg, 1.2 mmol)、フェニルボロン酸 (102 mg, 0.84 mmol)、PS-Pd-SILC (130.3 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え、続いて4-アセチルトリフルオロメタンサルフォネート (113 μL, 0.6 mmol) を加え、室温で19時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-フェニルアセトフェノン (108 mg, 92%) を得た。

[0054] [反応例6]

[0055] [化8]



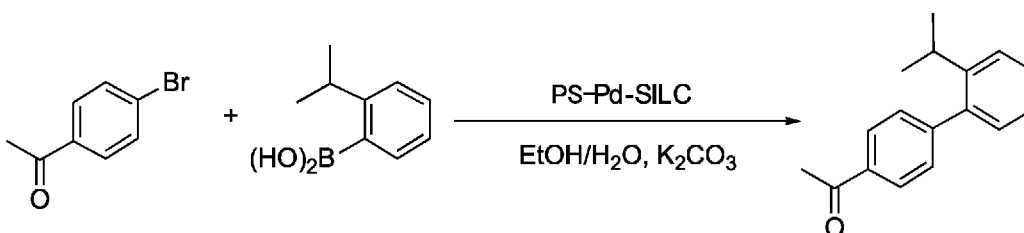
[0056] 4-ブロモアセトフェノンと2-メトキシフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (125 mg, 0.62 mmol)、炭酸カリ (172 mg, 1.24 mmol)、2-メトキシフェニルボロン酸 (133 mg, 0.87 mmol)、PS-Pd-SILC (130.6 mg, 0.031 mmol, 5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で1

． 5時間攪拌した。エーテル／エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト（EtOAc：ヘキサン＝1：3）により精製し、生成物4-（2-メトキシフェニル）アセトフェノン（138mg、97%）を得た。

[0057] [反応例7]

[0058] [化9]

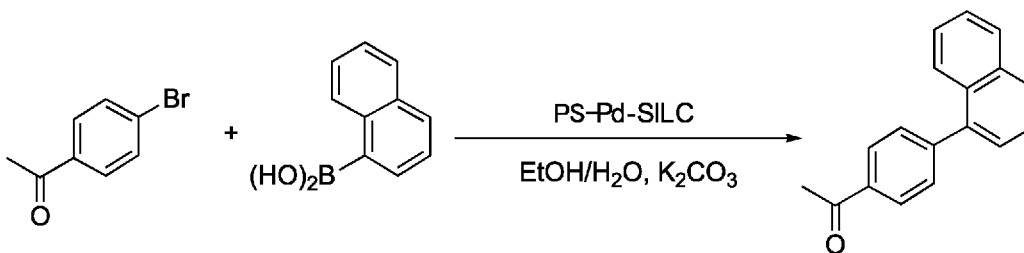


[0059] 4-ブロモアセトフェノンと2-イソプロピルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30mLニロフラスコに4-ブロモアセトフェノン（124mg、0.62mmol）、炭酸カリ（172mg、1.24mmol）、2-イソプロピルフェニルボロン酸（139mg、0.86mmol）、PS-Pd-SILC（126mg、0.031mmol、5mol%）を入れた。水（1mL）を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール（1mL）を加え室温で1.5時間攪拌した。エーテル／エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト（EtOAc：ヘキサン＝1：3）により精製し、生成物4-（2-イソプロピルフェニル）アセトフェノン（148mg、100%）を得た。

[0060] [反応例8]

[0061] [化10]



[0062] 4-ブロモアセトフェノンと1-ナフタレンボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mLニ口フラスコに4-ブromoアセトフェノン (123 mg、0.62 mmol)、炭酸カリ (172 mg、1.24 mmol)、1-ナフタレンボロン酸 (149 mg、0.87 mmol)、PS-Pd-SILC (124.7 mg、0.031 mmol、5 mol%)を入れた。水 (1 mL)を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL)を加え室温で4時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3)により精製し、生成物1-(4-アセチルフェニル)ナフタレン (159 mg、100%)を得た。

[0063] [反応例9]

リサイクル実験：

20 mLフラスコにシクロヘキサン (3 mL)、ポリスチレン (251 mg)を入れ、湯浴にて溶解させた。ジエチルアミノプロピル基で表面加工した無定形アルミナを用い、酢酸パラジウムと [bmim]PF₆から調製したPd-SILC (120.7 mg、0.0284 mmol)を入れ5分攪拌したのち、取り出して風乾した。この操作を2回繰り返し、PS-Pd-SILC (124.5 mg)を得た。

[0064] 30 mLニ口フラスコに4-ブromoアセトフェノン (112.7 mg、0.566 mmol)、炭酸カリ (157.3 mg、1.14 mmol)、フェニルボロン酸 (97.3 mg、0.798 mmol)、上記PS-Pd-SILC (5 mol%)を入れた。水 (1 mL)を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL)を加え室温で60分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3)により精製し、生成物4-フェニルアセトフェノン (110.2 mg、99%)を得た。

[0065] この触媒を室温で減圧乾燥後、次の実験に用いた。結果を表に示す。なお、10回使用後のPS-Pd-SILCの重量は127.7 mgであった。

[0066] PS-Pd-SILCは4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸との鈴木-宮浦反応において10回のリサイクル使用を行うことができた。また、触媒回転数(TON)は170,000、TOFは2,400(h⁻¹)という高い活性を示した。

[0067] [表1]

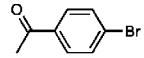
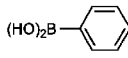
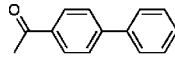
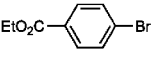
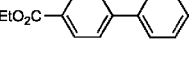
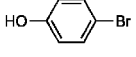
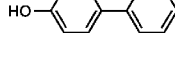
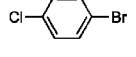
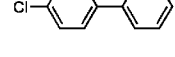
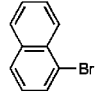
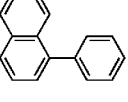
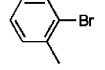
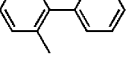
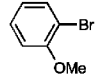
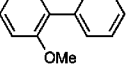
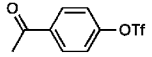
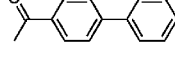
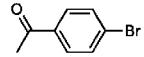
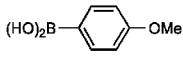
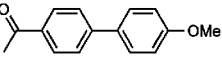
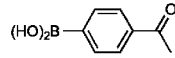
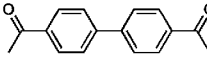
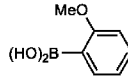
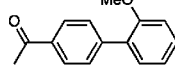
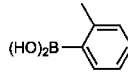
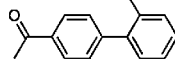
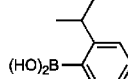
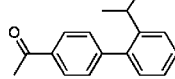
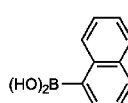
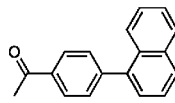
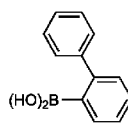
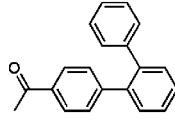
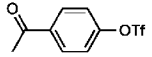
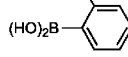
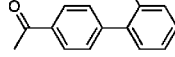
エントリー	サイクル	時間(分)	収率(%)
1	1	60	99
2	2	70	100
3	3	75	98
4	4	75	97
5	5	75	96
6	6	60	100
7	7	75	98
8	8	90	98
9	9	75	92
10	10	150	95
平均		81	97

[0068] [反応例10]

PS-Pd-SILCを用いた鈴木-宮浦反応の基質一般性を以下に記す。立体障害のため合成の難しいオルト置換ビフェニルも、室温で容易に合成できた。また、反応性の低いフェノールのトリフレート体もボロン酸と室温で反応した。

[0069]

[表2]

エントリー ^a	ブロマイド	芳香族ボロン酸	生成物	反応時間(h)	収率(%) ^b
1				1	99
2				1.5	91
3				20	64
4				5	93
5				5	88
6				5.5	69
7				5	79
8				19	92
9				1.5	96
10				3	97
11				1.5	97
12				0.5	98
13				1.5	100
14				4	100
15				2	100
16				3	67

^a5 mol%のPS-Pd-SiLCを使用。反応溶媒は50% EtOH。反応温度は室温。^b単離収率

実施例 2

[0070] イオン液体 ([bmim]PF₆) に溶解した酢酸パラジウム (Pd(OA

c) ₂) をジエチルアミノプロピル残基 ($-(CH_2)_3NEt_2$) で表面修飾した多孔質の無定形アルミナ (Al_2O_3) の空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレート (PET) で被覆してなるパラジウム触媒 (アルミナPET-Pd-SILC) を調製し、種々の反応を試みた。

[0071] [反応例 1 1]

触媒調製操作 (アルミナPET-Pd-SILCの調整) :

窒素雰囲気下、120°Cのオーブンで24時間乾燥した無定形アルミナ (日揮化学製、球状、比表面積152 m²/g、4.749 g) に3-(トリメトキシシリル) -プロピル-N, N-ジエチルアミン (1880 μl、7.5 mmol)、トルエン (38 ml) を加え、24時間加熱還流、攪拌した。室温まで冷却した後、デカンテーションにより溶媒と触媒を分離した。残留物を塩化メチレン (CH_2Cl_2) で洗浄し減圧下乾燥させ、ジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形アルミナ (5.034 g) を得た。

[0072] 30 mLニ口フラスコにジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形アルミナ (1.00 g)、イオン液体 [bmim] PF₆ (109 mg)、酢酸パラジウム (68 mg、0.3 mmol) を入れ、THF (2 mL) に懸濁させた。その後、窒素雰囲気下、室温にて4時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。続いてEt₂O (×5) により洗浄し、減圧下で乾燥し、担持触媒Pd-SILC (1.132 g) を得た。担持量は0.258 mmol/gであった。

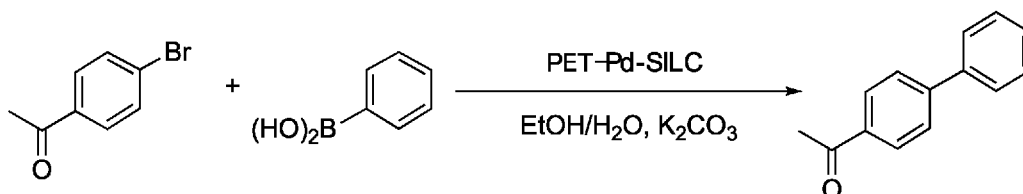
[0073] 20 mLフラスコに1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール (0.1 mL)、ポリエチレンテレフタレート (PET) (49.7 mg) を入れ、半分溶解させ飽和溶液を調製した。先に調製したPd-SILC (130.6 mg) を入れ5分攪拌したのち、取り出して風乾した。この操作を2回繰り返し、アルミナPET-Pd-SILC (136.2 mg) を得た。

[0074] 以下、このパラジウム触媒 (アルミナPET-Pd-SILC) を用いて

種々の反応を試みた。

[0075] [反応例12]

[0076] [化11]

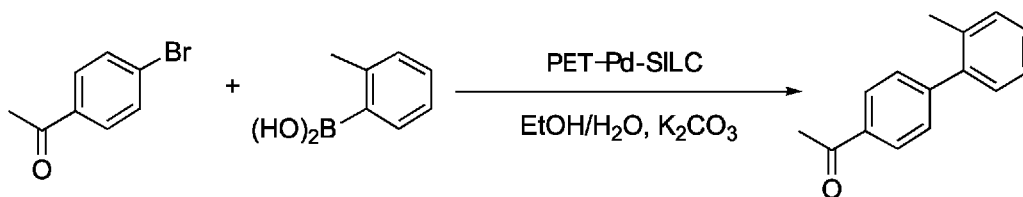


[0077] 4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mLニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (131.4 mg、0.66 mmol)、炭酸カリ (182 mg、1.32 mmol)、フェニルボロン酸 (113 mg、0.924 mmol)、アルミナPET-Pd-SILC (117 mg、0.0033 mmol、0.5 mol%)を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で1時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-フェニルアセトフェノン (129.6 mg、100%) を得た。

[0078] [反応例13]

[0079] [化12]



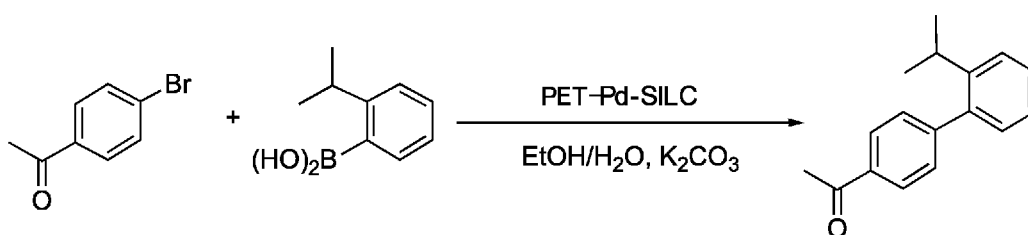
[0080] 4-ブロモアセトフェノンと2-メチルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mLニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (135.9 mg、0.68 mmol)、炭酸カリ (188 mg、1.36 mmol)、2-メチルフェニルボロン酸 (129.6 mg、0.95 mmol)、アルミナPET-Pd-SILC (136.2 mg、0.0034 mmol、0.5 mol%)

%)を入れた。水(1 mL)を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール(1 mL)を加え室温で30分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト(EtOAc:ヘキサン=1:3)により精製し、生成物4-(2-メチルフェニル)アセトフェノン(149 mg、100%)を得た。

[0081] [反応例14]

[0082] [化13]



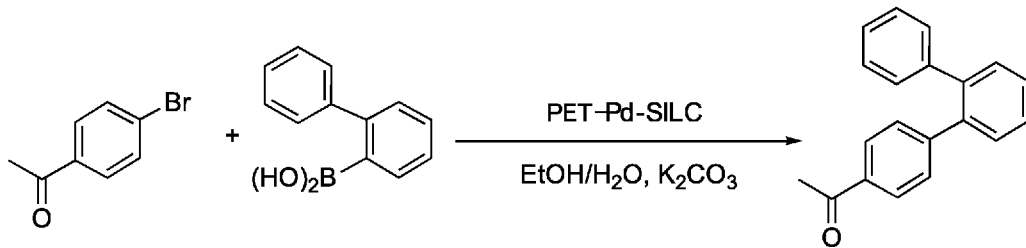
[0083] 4-ブロモアセトフェノンと2-イソプロピルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応:

30 mLニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン(119.8 mg、0.6 mmol)、炭酸カリ(166 mg、1.2 mmol)、2-イソプロピルフェニルボロン酸(137.8 mg、0.84 mmol)、アルミナPET-Pd-SILC(123.4 mg、0.03 mmol、0.5 mol%)を入れた。水(1 mL)を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール(1 mL)を加え室温で180分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト(EtOAc:ヘキサン=1:3)により精製し、生成物4-(2-イソプロピルフェニル)アセトフェノン(141 mg、98%)を得た。

[0084] [反応例15]

[0085]

[化14]

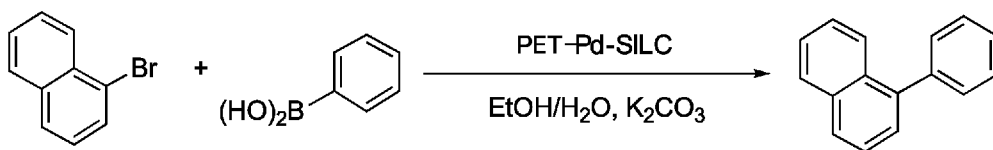


[0086] 4-ブロモアセトフェノンと2-フェニルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mLニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (123.4 mg、0.62 mmol)、炭酸カリ (171 mg、1.24 mmol)、2-フェニルフェニルボロン酸 (173 mg、0.87 mmol)、アルミナPET-Pd-SILC (130.4 mg、0.031 mmol、0.5 mol%)を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で80分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-(2-フェニルフェニル)アセトフェノン (162 mg、96%) を得た。

[0087] [反応例16]

[0088] [化15]



[0089] 1-ブロモナフタレンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mLニ口フラスコに1-ブロモナフタレン (136.7 mg、0.65 mmol)、炭酸カリ (182 mg、1.32 mmol)、2-フェニルフェニルボロン酸 (113 mg、0.92 mmol)、アルミナPET-Pd-SILC (130.4 mg、0.031 mmol、0.5 mol%)を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL)

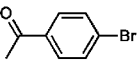
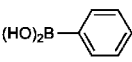
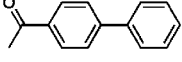
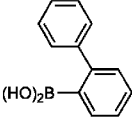
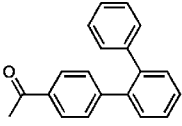
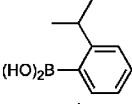
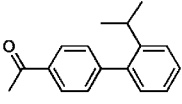
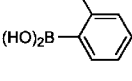
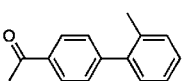
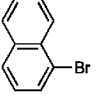
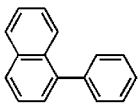

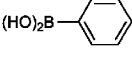
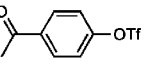
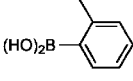
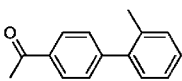
を加え室温で19時間攪拌した。エーテル／エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト（EtOAc：ヘキサン＝1：3）により精製し、生成物1-フェニルナフタレン（110mg、81%）を得た。

[0090] [反応例17]

アルミナPET-Pd-SILCを用いた鈴木-宮浦反応の基質一般性を以下に記す。立体障害のため合成の難しいオルト置換ビフェニルも、室温で容易に合成できた。また、反応性の低いフェノールのトリフレート体もボロン酸と室温で反応した。なお、併せて、後述する実施例3のシリカPET-Pd-SILCを用いた基質一般性も示した。

[0091]

[表3]

エントリー	ブロマイド	芳香族ボロン酸	生成物	反応時間(h)	収率(%) ^c
1 ^a				1	96
2 ^b				2.5	100
3 ^a				1.3	96
4 ^b				1.5	98
5 ^a				3	98
6 ^a				0.5	100
7 ^b				1.5	100
8 ^a				19	81
9 ^b				4	70
10 ^b				23	58

^a5 mol%のジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形アルミナPET-Pd-SILCを使用。反応溶媒は50% EtOH。反応温度は室温。^b5 mol%のジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形シリカPET-Pd-SILCを使用。反応溶媒は50% EtOH。反応温度は室温。^c単離収率。

実施例 3

[0092] イオン液体（ $[bmim]PF_6$ ）に溶解した酢酸パラジウム（ $Pd(OAc)_2$ ）をジエチルアミノプロピル残基（ $-(CH_2)_3NEt_2$ ）で表面修飾した多孔質の無定形シリカ（ SiO_2 ）の空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレート（PET）で被覆してなるパラジウム触媒（シリカPET-Pd-SILC）を調製し、種々の反応を試みた。

[0093] [反応例18]

触媒調製操作（シリカPET-Pd-SILCの調製）：

30 mLニ口フラスコにジエチルアミノプロピル基で表面加工した粒状の無定形シリカ (1.00 g)、イオン液体 [bmim]PF₆ (107 mg)、酢酸パラジウム (68 mg、0.3 mmol) を入れ、THF (4 mL) に懸濁させた。その後、窒素雰囲気下、室温にて4時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。続いてEt₂O (×5) により洗浄し、減圧下で乾燥し、担持触媒 Pd-SILC (1.14 g) を得た。担持量は0.26 mmol/gであった。

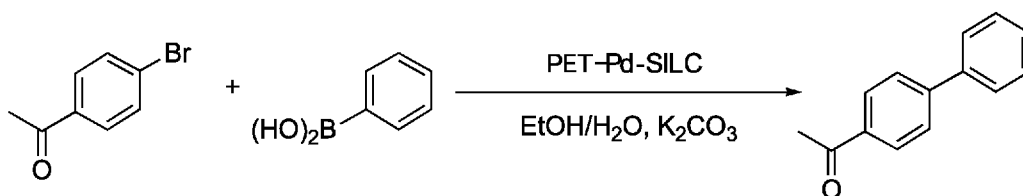
[0094] 20 mLフラスコに1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール (0.1 mL) にポリエチレンテレフタレート (PET) (51 mg) を入れ、半分溶解させ飽和溶液を調製した。先に調製したPd-SILC (100 mg) を入れ5分攪拌したのち、取り出して風乾した。この操作を2回繰り返し、シリカPET-Pd-SILC (107 mg) を得た。

[0095] 以下、このパラジウム触媒 (シリカPET-Pd-SILC) を用い、リサイクル実験を含む種々の反応を試みた。

[0096] このパラジウム触媒 (シリカPET-Pd-SILC) を用いて別途行った4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応の粗生成物のICP-AES分析では、パラジウムは全く検出されなかった。

[反応例19]

[0097] [化16]



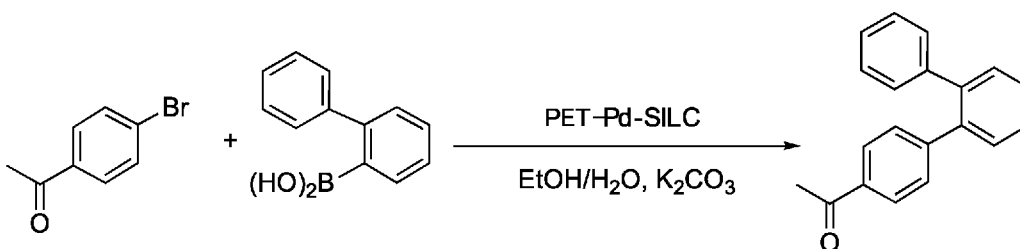
[0098] 4-ブロモアセトフェノンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応:

30 mLニ口フラスコに炭酸カリ (155 mg、1.12 mmol)、フェニルボロン酸 (96 mg、0.784 mmol)、シリカPET-Pd-SILC (118.3 mg、0.03 mmol、5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え、続い

て4-ブロモアセトフェノン (111.4 mg) を加え、室温で2.5時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-フェニルアセトフェノン (121 mg、100%) を得た。

[反応例20]

[0099] [化17]

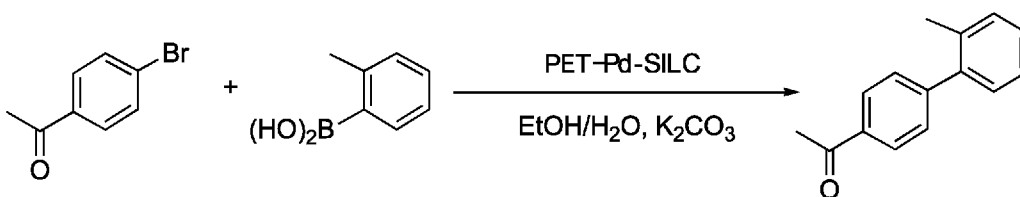


[0100] 4-ブロモアセトフェノンと2-フェニルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応:

30 mLニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (96 mg、0.48 mmol)、炭酸カリ (133 mg、0.96 mmol)、2-フェニルフェニルボロン酸 (133 mg、0.024 mmol)、シリカPET-Pd-SILC (115 mg、0.031 mmol、0.5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で90分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-(2-フェニルフェニル)アセトフェノン (128 mg、98%) を得た。

[反応例21]

[0101] [化18]

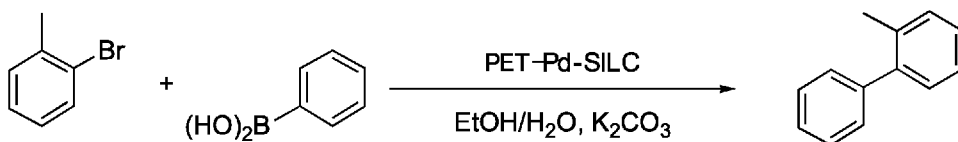


[0102] 4-ブロモアセトフェノンと2-フェニルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに4-ブロモアセトフェノン (108.4 mg、0.54 mmol)、炭酸カリ (149 mg、1.08 mmol)、2-メチルフェニルボロン酸 (103 mg、0.76 mmol)、シリカPET-Pd-SILC (130.4 mg、0.031 mmol、0.5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で90分攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物4-(2-メチルフェニル)アセトフェノン (115 mg、100%) を得た。

[反応例22]

[0103] [化19]

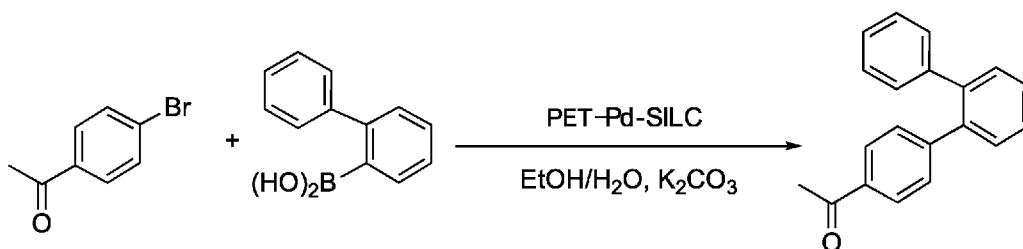


[0104] 2-ブロモトルエンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応：

30 mL ニ口フラスコに2-ブロモトルエン (63 μL、0.52 mmol)、炭酸カリ (144 mg、1.08 mmol)、フェニルボロン酸 (89 mg、0.76 mmol)、シリカPET-Pd-SILC (119 mg、0.026 mmol、0.5 mol%) を入れた。水 (1 mL) を加え炭酸カリを溶解させた。エタノール (1 mL) を加え室温で4時間攪拌した。エーテル/エタノールの混合溶媒を加えデカンテーションにより触媒を除いた。有機層を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (EtOAc : ヘキサン = 1 : 3) により精製し、生成物2-メチルビフェニル (61 mg、70%) を得た。

[反応例23]

[0105] [化20]



[0106] 表3、エントリー4と同条件下、4-ブromoアセトフェノンと2-フェニルフェニルボロン酸の鈴木-宮浦反応を用い、シリカPET-Pd-SILCのリサイクル実験を行った。その結果、反応性を落とすことなく、平均収率98%、平均反応時間3時間で10回のリサイクル使用に成功した。

[0107] [表4]

エントリー	サイクル	時間 (h)	収率 (%)
1	1	3	100
2	2	3	97
3	3	3	100
4	4	3	99
5	5	2.5	99
6	6	2	97
7	7	4	99
8	8	2.5	99
9	9	3	98
10	10	2.5	96
平均		3	98

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、芳香族ハロゲン化合物と芳香族ボロン酸とを反応させてビ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、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後に高分子で被覆してなるパラジウム触媒を用いることを特徴とするビアリール化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記パラジウム触媒として、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなるパラジウム触媒を用いることを特徴とする請求項1記載のビアリール化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記パラジウム触媒として、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなるパラジウム触媒を用いることを特徴とする請求項1記載のビアリール化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記パラジウム触媒として、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるパラジウム触媒を用いることを特徴とする請求項1記載のビアリール化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記パラジウム触媒として、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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなるパラジウム触媒を用いることを特徴とする請求項1記載のビアリール化合物の製造方法。

- [請求項6] 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後に高分子で被覆してなることを特徴とするパラジウム触媒。
- [請求項7] 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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなることを特徴とする請求項6記載のパラジウム触媒。
- [請求項8] 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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリスチレンで被覆してなることを特徴とする請求項6記載のパラジウム触媒。
- [請求項9] 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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形アルミナの空孔内に固定化させた後にポリチレンテレフタレートで被覆してなることを特徴とする請求項6記載のパラジウム触媒。
- [請求項10] 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に溶解した酢酸パラジウムをジエチルアミノプロピル残基で表面修飾した多孔質の無定形シリカゲルの空孔内に固定化させた後にポリエチレンテレフタレートで被覆してなることを特徴とする請求項6記載のパラジウム触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052625

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)

C07C1/32, B01J31/06, B01J35/02, C07B61/00, C07C15/14, C07C15/27,
C07C17/263, C07C25/18, C07C37/11, C07C39/15, C07C41/32, C07C43/205,
C07C45/71, C07C45/72, C07C49/784, C07C49/84, C07C67/343, C07C69/76,

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-184418 A (Niigata University), 14 August 2008 (14.08.2008), claims 1 to 5; paragraph [0017]; examples 1, 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 6-145103 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 May 1994 (24.05.1994), claims 1, 2; paragraphs [0011], [0017] to [0019], [0021] (Family: none)	1-10
Y	JP 5-49938 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claim 1; paragraphs [0007], [0011], [0039] (Family: none)	1-10

 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
24 April, 2012 (24.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-358542 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 December 1992 (11.12.1992), claim 1; paragraphs [0006], [0008], [0013] (Family: none)	1-10
Y	JP 4-363147 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 December 1992 (16.12.1992), claim 1; paragraphs [0006], [0009], [0029] & US 5491258 A & EP 551519 A1 & WO 1992/021440 A1 & KR 10-0189485 B	1-10
Y	JP 11-104499 A (Eurecat Europeenne de Retraitement de Catalyseurs), 20 April 1999 (20.04.1999), claims 1, 5; paragraphs [0002], [0035], [0036] & US 6294498 B1 & EP 897748 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052625

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C07C1/32(2006.01)i, B01J31/06(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C15/27(2006.01)i,
C07C17/263(2006.01)i, C07C25/18(2006.01)i, C07C37/11(2006.01)i,
C07C39/15(2006.01)i, C07C41/32(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i,
C07C45/71(2006.01)i, C07C45/72(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i,
C07C49/84(2006.01)i, C07C67/343(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i,
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/06(2006.01)i*

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

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

C07C201/12, C07C205/06

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

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. C07C1/32, B01J31/06, B01J35/02, C07B61/00, C07C15/14, C07C15/27, C07C17/263, C07C25/18, C07C37/11, C07C39/15, C07C41/32, C07C43/205, C07C45/71, C07C45/72, C07C49/784, C07C49/84, C07C67/343, C07C69/76, C07C201/12, C07C205/06		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)		
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	JP 2008-184418 A (国立大学法人 新潟大学) 2008.08.14, 請求項1-5、段落【0017】、実施例1、2 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 6-145103 A (ダイセル化学工業株式会社) 1994.05.24, 請求項1、2、段落【0011】、【0017】-【0019】、【0021】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 5-49938 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.03.02, 請求項1、段落【0007】、【0011】、【0039】 (ファミリーなし)	1-10
<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 「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 24.04.2012	国際調査報告の発送日 01.05.2012	
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) 斉藤 貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 4509

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	JP 4-358542 A (三菱レイヨン株式会社) 1992.12.11, 請求項1、段落【0006】、【0008】、【0013】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 4-363147 A (三菱レイヨン株式会社) 1992.12.16, 請求項1、段落【0006】、【0009】、【0029】 & US 5491258 A & EP 551519 A1 & WO 1992/021440 A1 & KR 10-0189485 B	1-10
Y	JP 11-104499 A (ウールカ, ウーロペエンヌ・ド・ルトレットマン・ド・カタリズール) 1999.04.20, 請求項1、5、段落【0002】、【0035】、【0036】 & US 6294498 B1 & EP 897748 A1	1-10

発明の属する分野の分類

C07C1/32(2006.01)i, B01J31/06(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i,
C07C15/14(2006.01)i, C07C15/27(2006.01)i, C07C17/263(2006.01)i, C07C25/18(2006.01)i,
C07C37/11(2006.01)i, C07C39/15(2006.01)i, C07C41/32(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i,
C07C45/71(2006.01)i, C07C45/72(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i, C07C49/84(2006.01)i,
C07C67/343(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i, C07C201/12(2006.01)i,
C07C205/06(2006.01)i