

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/170688

発行日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(43) 国際公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

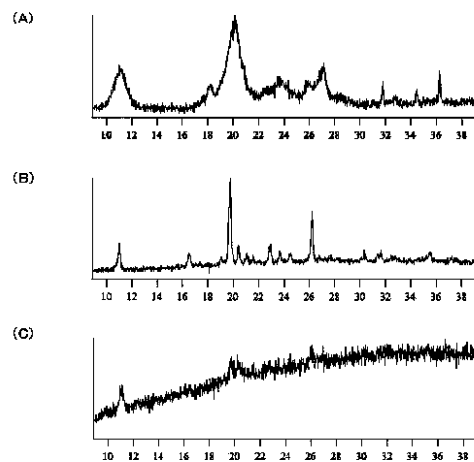
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01J 31/28 (2006.01)</b>	B01J 31/28	Z 4C037
<b>C07C 15/14 (2006.01)</b>	C07C 15/14	4G169
<b>C07C 1/32 (2006.01)</b>	C07C 1/32	4H006
<b>C07C 205/06 (2006.01)</b>	C07C 205/06	4H039
<b>C07C 201/12 (2006.01)</b>	C07C 201/12	4J030
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 30 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2016-517905 (P2016-517905)	(71) 出願人	304024430 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 石川県能美市旭台一丁目1番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/063118	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(22) 国際出願日	平成27年5月1日(2015.5.1)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(31) 優先権主張番号	特願2014-96036 (P2014-96036)	(74) 代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(32) 優先日	平成26年5月7日(2014.5.7)	(72) 発明者	西村 俊 石川県能美市旭台一丁目1番地国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	海老谷 幸喜 石川県能美市旭台一丁目1番地国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属担持多孔性配位高分子触媒

## (57) 【要約】

本発明は、触媒活性に優れ、各種反応に適用することができる、多孔性配位高分子を担体として含む金属担持触媒（金属担持多孔性配位高分子触媒）を提供する。本発明の金属担持多孔性配位高分子触媒は、担体と、担体に担持された金属とを有し、担体が、金属イオンと金属イオンに配位可能な有機化合物とが繰り返し単位を構成する多孔性配位高分子であり、多孔性配位高分子が、CuK $\alpha$ 線を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 $\theta$ )が $11.1 \pm 0.5^\circ$ 、 $19.8 \pm 0.5^\circ$ 、および、 $26.0 \pm 0.5^\circ$ にピークを示し、有機化合物が、窒素原子を含む官能基を少なくとも1つ有する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

担体と、前記担体に担持された金属とを有し、

前記担体が、金属イオンと前記金属イオンに配位可能な有機化合物とが繰り返し単位を構成する多孔性配位高分子であり、

前記多孔性配位高分子が、CuK 線を線源とする X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 (  $2\theta$  ) が  $11.1 \pm 0.5^\circ$ 、 $19.8 \pm 0.5^\circ$ 、および、 $26.0 \pm 0.5^\circ$  にピークを示し、

前記有機化合物が、窒素原子を含む官能基を少なくとも 1 つ有する、金属担持多孔性配位高分子触媒。

10

## 【請求項 2】

前記担体に担持された金属が、周期律表の第 8 族金属 ~ 第 11 族金属からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

## 【請求項 3】

前記金属イオンが、周期律表の第 4 族金属 ~ 第 13 族金属からなる群から選択される少なくとも 1 種のイオンを含む、請求項 1 または 2 に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

## 【請求項 4】

前記有機化合物が、カルボン酸基、スルホン酸基、チオール基、シアノ基、ヒドロキシル基、リン酸基、イミダゾール基、ピリジン基、および、アミノ基からなる群から選択される基を少なくとも 2 つ有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

20

## 【請求項 5】

前記窒素原子を含む官能基が、アミノ基、イミノ基、および、ニトリル基からなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

## 【請求項 6】

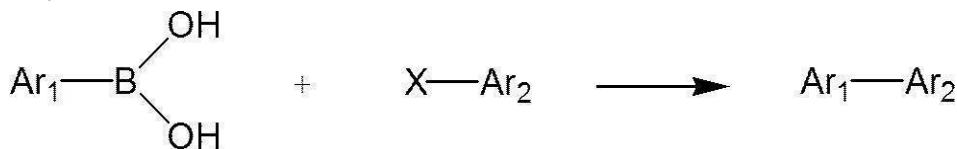
炭素 - 炭素結合生成反応、炭素 - 酸素結合生成反応、還元反応、または、酸化反応に用いられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒、および、塩基性化合物の存在下、式 (1) で表される化合物と、式 (2) で表される化合物とをクロスカップリング反応させ、式 (3) で表されるビアリール化合物を製造する、ビアリール化合物の製造方法。

30

## 【化 1】



式 (1)

式 (2)

式 (3)

40

(式 (1) ~ (3) 中、 $\text{Ar}_1$  および  $\text{Ar}_2$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基を表す。X は、ハロゲン原子を表す。)

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、ニトロアリール化合物を還元してアミノアリール化合物を製造する、アミノアリール化合物の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、炭素 - 炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して水素化反応を行い、水素化反応物を製造す

50

る、水素化反応物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、アルコール化合物またはアルデヒド化合物に対して酸化反応を行い、酸化反応物を製造する、酸化反応物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、アリルアルコールまたはアリルエステルと式 (9) で表される化合物とを反応させ、式 (10) で表されるアリル基含有化合物を製造する、アリル基含有化合物の製造方法。

【化 2】



10



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属担持多孔性配位高分子触媒に係り、特に、担体として特定の多孔性配位高分子を用いた金属担持触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

金属種を触媒反応の活性中心とする反応系では、従来から、溶媒中に均一に分散する均一系金属触媒が使用されている。しかしながら、取り扱いが難しい、価格が高い、反応後に触媒と生成物との分離操作が煩雑である、などの問題がある点から、活性炭や酸化物などの担体に金属種を担持した触媒（不均一系金属触媒）の研究・開発が進められている。不均一系金属触媒は、通常、固体であるため、上述のような均一系金属触媒の問題点を克服することができるが、触媒活性の点では均一系金属触媒に劣る場合が多い。

【0003】

一方、近年、金属イオンと、金属イオンに配位する有機化合物（有機配位子）とが 2 ~ 3 次元の配位ネットワークを形成した多孔性配位高分子（PCP: Porous Coordination Polymer）が種々の用途に適用されている。

例えば、非特許文献 1 においては、多孔性配位高分子を不均一系金属触媒の担体として使用する技術が報告されている。より具体的には、金属イオンとして  $\text{Zn}^{2+}$ （亜鉛イオン）、有機化合物として 2 - アミノ - 1, 4 - ベンゼンジカルボン酸を用いて得られる多孔性配位高分子（IRMOF - 3）をピリジル - 2 - アルデヒドで修飾して得られる材料を、金属を担持する担体として用いている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Debraj Saha, Langmuir, 2013, 29, 3140.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、非特許文献 1 の金属担持触媒では、触媒活性が低く、必ずしも工業的な点からは十分とはいえず、さらなる改良が必要であった。

本発明は、上記実情に鑑みて、触媒活性に優れ、各種反応に適用することができる、多孔性配位高分子を担体として含む金属担持触媒（金属担持多孔性配位高分子触媒）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】

【0006】

20

30

40

50

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の特性を示す多孔性配位高分子を担体として用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

【0007】

(1) 担体と、担体に担持された金属とを有し(備え)、担体が、金属イオンと金属イオンに配位可能な有機化合物とが繰り返し単位を構成する多孔性配位高分子であり、

多孔性配位高分子が、CuK $\alpha$ 線を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 $\theta$ )が $11.1 \pm 0.5^\circ$ 、 $19.8 \pm 0.5^\circ$ 、および、 $26.0 \pm 0.5^\circ$ にピークを示し、

有機化合物が、窒素原子を含む官能基を少なくとも1つ有する、金属担持多孔性配位高分子触媒。

(2) 担体に担持された金属が、周期律表の第8族金属~第11族金属からなる群から選択される少なくとも1種を含む、(1)に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

(3) 金属イオンが、周期律表の第4族金属~第13族金属からなる群から選択される少なくとも1種のイオンを含む、(1)または(2)に記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

(4) 有機化合物が、カルボン酸基、スルホン酸基、チオール基、シアノ基、ヒドロキシル基、リン酸基、イミダゾール基、ピリジン基、および、アミノ基からなる群から選択される基を少なくとも2つ有する、(1)~(3)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

(5) 窒素原子を含む官能基が、アミノ基、イミノ基、および、ニトリル基からなる群から選択される、(1)~(4)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

(6) 炭素-炭素結合生成反応、炭素-酸素結合生成反応、還元反応、または、酸化反応に用いられる、(1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒。

(7) (1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒、および、塩基性化合物の存在下、後述する式(1)で表される化合物と、後述する式(2)で表される化合物とをクロスカップリング反応させ、後述する式(3)で表されるピアリアル化合物を製造する、ピアリアル化合物の製造方法。

(8) (1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、ニトロアリアル化合物を還元してアミノアリアル化合物を製造する、アミノアリアル化合物の製造方法。

(9) (1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して水素化反応を行い、水素化反応物を製造する、水素化反応物の製造方法。

(10) (1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、アルコール化合物またはアルデヒド化合物に対して酸化反応を行い、酸化反応物を製造する、酸化反応物の製造方法。

(11) (1)~(5)のいずれかに記載の金属担持多孔性配位高分子触媒の存在下、アリアルアルコールまたはアリアルエステルと後述する式(9)で表される化合物とを反応させ、後述する式(10)で表されるアリアル基含有化合物を製造する、アリアル基含有化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、触媒活性に優れ、各種反応に適用することができる、多孔性配位高分子を担体として含む金属担持触媒(金属担持多孔性配位高分子触媒)を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

10

20

30

40

50

【図1】実施例で得られた多孔性配位高分子1~3のX線回折スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明の金属担持多孔性配位高分子触媒（以後、単に「金属担持触媒」とも称する）、および、該金属担持触媒を用いた各種化合物の製造方法の好適態様について説明する。

本発明の特徴点は、CuK $\alpha$ 線を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta$ ）が所定の値のピークを示す多孔性配位高分子を金属担持触媒の担体として用いる点が挙げられる。上記多孔性配位高分子を使用することにより触媒活性が向上する理由は不明であるが、上記多孔性配位高分子に金属を担持させる際に、所定の規則構造を有する多孔性配位高分子中の有機化合物に含まれる窒素原子を含む官能基と担持された金属とが相互作用して、金属が触媒活性に優位なサイトに固定化されることにより、触媒活性の向上が達成されているものと推測される。

10

なお、非特許文献1では触媒調製に長期日数を要するのに対して、本発明の金属担持触媒はより短時間で調製が可能である。

以下では、まず、金属担持触媒について詳述し、その後、この金属担持触媒を用いた反応について詳述する。

【0011】

<金属担持触媒>

本発明の金属担持触媒は、担体として機能する特定の多孔性配位高分子と、担体に担持された金属とを有する。

20

以下、それぞれの成分について詳述する。

【0012】

（多孔性配位高分子）

多孔性配位高分子は、金属イオンと、金属イオンに配位可能な有機化合物（有機配位子）とが繰り返し単位を構成している。通常、多孔性配位高分子は、無機物である金属イオンと、有機物である有機化合物とが自己集合的に集まり、組みあがった材料である。

【0013】

多孔性配位高分子中に含まれる金属イオン（金属原子）としては特に制限はなく、適宜選択することができるが、例えば、周期律表（長周期型周期律表）における第4族金属~第13族金属からなる群から選択される元素のイオン（原子）が挙げられる。なかでも、多孔性配位高分子の合成がより容易であり、金属担持触媒の触媒活性がより優れる点で、Zn $^{2+}$ 、Co $^{2+}$ 、Ni $^{2+}$ 、Cu $^{2+}$ 、Cr $^{2+}$ 、Mn $^{2+}$ 、Al $^{3+}$ 、および、Fe $^{3+}$ からなる群から選択される金属イオンが好ましく、Zn $^{2+}$ 、Co $^{2+}$ 、Ni $^{2+}$ 、または、Cr $^{2+}$ がより好ましく、Zn $^{2+}$ がさらに好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

なお、多孔性配位高分子の製造の際の上記金属イオンの原料としては、金属イオンを含む塩等の化合物を使用してもよい。金属イオンの塩（金属塩）としては、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩などが挙げられる。

【0014】

40

多孔性配位高分子中に含まれる有機化合物は、上記金属イオンに配位可能である。つまり、有機化合物には、金属イオンと配位可能な官能基（以後、配位性官能基とも称する）が含まれる。配位性官能基の種類は特に制限されないが、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、チオール基、シアノ基、ヒドロキシル基、リン酸基、イミダゾール基、ピリジン基、アミノ基などが挙げられる。なかでも、多孔性配位高分子が合成しやすく、金属担持触媒の触媒活性がより優れる点で、カルボン酸基が好ましい。

有機化合物中に含まれる配位性官能基の数は特に制限されないが、通常、有機化合物1分子中に2個以上の場合が多く、2~6個が好ましく、2~3個がより好ましく、2個がさらに好ましい。

有機化合物は、窒素原子を含む官能基（以後、窒素含有基とも称する）を少なくとも1

50

つ有する。窒素含有基は、担体に担持される金属と相互作用（配位）すると考えられる。窒素含有基の種類は特に制限されないが、例えば、アミノ基（ $-NH_2$ ）、イミノ基、ニトリル基などが挙げられる。

有機化合物中に含まれる窒素含有基の数は特に制限されないが、有機化合物1分子中に1個以上であればよく、1~4個が好ましく、1~2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。

【0015】

有機化合物の好適態様の一つとして、上記窒素含有基を少なくとも1つ有し、かつ、環状構造を有する化合物が好適に挙げられる。環状構造を有する化合物としては、例えば、脂環式化合物、または、芳香族化合物が挙げられ、多孔性配位高分子の合成がしやすい点で、芳香族化合物が好ましい。

10

脂環式化合物とは、脂環基を有する有機化合物である。脂環基としては、例えば、アダマンタン基が挙げられる。

芳香族化合物とは、芳香環を有する有機化合物である。芳香環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよい。芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、テルフェニル環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環等が挙げられる。芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環等が挙げられる。

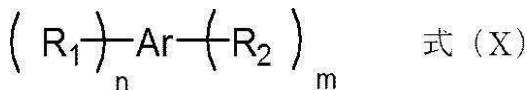
20

【0016】

なかでも、得られる金属担持触媒の触媒活性がより優れる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で、以下の式（X）で表される有機化合物が好ましい。

【0017】

【化1】



【0018】

30

式（X）中、Arは芳香環を表す。芳香環の定義は上述の通りであり、本発明の効果がより優れる点で、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

R<sub>1</sub>は、アミノ基、イミノ基、および、ニトリル基からなる群から選択される基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、アミノ基が好ましい。

R<sub>2</sub>は、カルボン酸基、スルホン酸基、チオール基、シアノ基、ヒドロキシル基、リン酸基、イミダゾール基、ピリジン基、および、アミノ基からなる群から選択される基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、カルボン酸基が好ましい。

nは、1~2の整数を表し、本発明の効果がより優れる点で、1が好ましい。

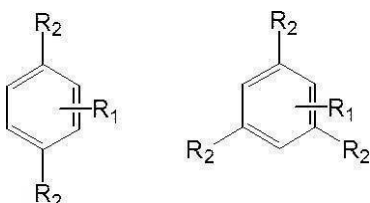
mは、2~4の整数を表し、本発明の効果がより優れる点で、2が好ましい。

式（X）で表される化合物としては、例えば、以下の例が挙げられる。なお、以下例中のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の定義は上述の通りである。

40

【0019】

【化2】



【0020】

50

(多孔性配位高分子の特性)

多孔性配位高分子は、Cu K 線を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2θ)が11.1±0.5°、19.8±0.5°、および、26.0±0.5°にピークを示す。なお、上記11.1±0.5°とは、10.6~11.6°の範囲においてピークがあることを意図する。

また、多孔性配位高分子は、上記位置以外の位置にピークを有していてもよい。

X線回折の測定は、全自動水平型多目的X線回折装置Smart Labo(株式会社リガク製)等にて行うことができる。

【0021】

(多孔性配位高分子の製造方法)

上述した多孔性配位高分子の製造方法は、上記所定の特性を示す多孔性配位高分子が得られれば特に制限されず、金属塩および有機化合物(必要に応じて、溶媒を使用)を混合して拡散させるだけで得られることもあるが、オートクレーブなどの耐圧容器に入れ、高温・加圧下で反応させてもよい。なかでも、製造が容易であり、得られる金属担持触媒の触媒活性がより優れる点で、金属塩および有機化合物を含む混合物に、130℃超にて加熱処理を施す方法が挙げられる。

使用される金属塩および有機化合物の種類は、上述の通りである。

加熱条件は、通常、100℃以上の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、130℃超が好ましく、135℃以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、通常、200℃以下の場合が多い。

加熱時間は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点および生産性の点から、1~120時間が好ましく、12~48時間がより好ましい。

【0022】

金属塩と有機化合物との混合比は、使用される金属塩および有機化合物の種類によって適宜最適な混合比が選択される。例えば、2価の金属イオンを含む金属塩と、2つの配位性官能基を有する有機化合物とを使用する場合は、金属塩と有機化合物とのモル比(金属塩のモル量/有機化合物のモル量)は0.9~1.1が好ましい。

なお、上記混合物には、必要に応じて、溶媒が含まれていてもよい。使用される溶媒の種類は特に制限されず、水または有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒;ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒;アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒;酢酸メチル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のエステル系溶媒;ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒などが挙げられる。

また、上記混合物に加熱処理を施した後、必要に応じて、未反応物を除去する精製処理や、乾燥処理を実施してもよい。精製処理としては、溶媒での洗浄処理が挙げられる。洗浄処理としては、溶媒と多孔性配位高分子とを接触させればよく、例えば、溶媒中に多孔性配位高分子を添加して、必要に応じて、混合液に加熱処理を施す方法が挙げられる。

【0023】

(金属(以後、「担持金属」とも称する))

上記多孔性配位高分子には、金属が担持される。

金属の種類は特に制限されず、金属担持触媒を使用する反応によって適宜最適な金属が選択されるが、例えば、周期律表の第8族金属~第11族金属からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。金属は1種のみを用いても、2種以上を併用してもよく、合金であってもよい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、パラジウム、ルテニウム、白金、および、金からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、パラジウムがより好ましい。

担持された金属の状態は特に制限されず、金属イオンであっても、金属単体であっても

10

20

30

40

50

よい。

なお、後述するように、上記金属を多孔性配位高分子に担持させる際の原料としては、上記金属を含む塩（金属塩）を使用してもよい。金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩などが挙げられる。

【0024】

金属担持触媒中における金属の担持量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点およびコストの点から、多孔性配位高分子100質量部に対して、0.001~20質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましい。

【0025】

（金属担持触媒の製造方法）

多孔性配位高分子に金属を担持する方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。例えば、多孔性配位高分子と、上記金属を含む金属塩とを接触させ、その後必要に応じて、加熱処理を施す方法が挙げられる。

なお、多孔性配位高分子と金属塩との接触方法は特に制限されず、例えば、溶媒に多孔性配位高分子と金属塩とを加える方法が挙げられる。

使用される溶媒の種類は特に制限されず、多孔性配位高分子および金属塩を分散・溶解させることができる溶媒であればよく、水または有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の種類は、上述した多孔性配位高分子の製造の際に使用される有機溶媒が挙げられる。

多孔性配位高分子と金属塩とを接触させる際の温度条件は特に制限されず、例えば、20~60の範囲で選択することができ、通常、室温（25）で行われる。

接触時間は温度によっても異なるが、生産性の点から、0.5~24時間が好ましく、1~12時間がより好ましい。

多孔性配位高分子と金属塩とを接触させた後、必要に応じて、得られた金属担持触媒を水や有機溶媒で洗浄し、真空処理などにより乾燥してもよい。

また、多孔性配位高分子と金属塩とを接触させた後には、必要に応じて、加熱処理が施されるが、その温度条件は特に制限されず、例えば、70~150の範囲で選択することができる。

【0026】

上述した金属担持触媒は、種々の反応に適用でき、例えば、炭素-炭素結合生成反応、炭素-酸素結合生成反応、還元反応、または、酸化反応に用いることができる。炭素-炭素結合生成反応（クロスカップリング反応）としては、例えば、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、園頭カップリング反応、スティルカップリング反応、溝呂木-ヘック反応などが挙げられる。還元反応としては、例えば、水素化反応、ニトロ基の還元反応などが挙げられる。酸化反応としては、例えば、アルコール化合物の酸化反応（例えば、アルコール化合物からアルデヒド化合物への選択酸化反応）、アルデヒド化合物の酸化反応などが挙げられる。

以下では、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、溝呂木-ヘック反応、ニトロ基の還元反応、水素化反応（水素添加反応）、アルコールの酸化反応、炭素-酸素結合生成反応の一態様について詳述する。

【0027】

<ピアリアル化合物の製造方法（鈴木-宮浦クロスカップリング反応）>

上述した金属担持触媒は、ピアリアル化合物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、ピアリアル化合物の製造方法は、上述した金属担持触媒および塩基性化合物の存在下、式（1）で表される化合物と、式（2）で表される化合物とをクロスカップリング反応させ、式（3）で表されるピアリアル化合物を製造する方法である。

【0028】

10

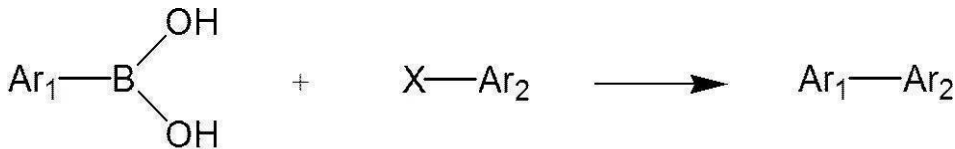
20

30

40



【化3】



式(1)

式(2)

式(3)

【0029】

まず、本製造方法で使用される材料について詳述し、その後、方法の手順について詳述する。

上記式(1)で表される化合物は、いわゆるアリアルホウ素化合物である。また、上記式(2)で表される化合物は、いわゆるハロゲン化アリアルである。

式(1)~(3)中、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリアル基を表す。アリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。

Xは、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)を表す。

なお、アリアル基には、置換基が含まれていてもよい。置換基の種類は特に制限されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、複素環基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

置換基の数は特に制限されず、例えば、1~4個が挙げられる。

なお、 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ が置換基を有するアリアル基である場合、式(1)および式(2)で表される化合物は、以下式として表される。なお、以下式中、Rは置換基を表し、mはそれぞれ独立に1以上の整数を表し、好ましくは1~4の整数を表す。

【0030】

【化4】



式(A)

式(B)

【0031】

塩基性化合物の種類は特に制限されず、公知の塩基性化合物が使用できる。なかでも、生成物の収率がより優れる点で、塩基性無機化合物が好ましく挙げられる。

塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩が挙げられる。

【0032】

本製造方法の手順は特に制限されず、金属担持触媒および塩基性化合物の存在下、式(1)で表される化合物および式(2)で表される化合物を混合する方法が好ましく挙げられる。より具体的には、金属担持触媒および塩基性化合物を溶媒中に溶解させて反応溶液を調製し、該反応溶液に式(1)で表される化合物および式(2)で表される化合物を添加して、反応させる方法が挙げられる。

反応温度は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、50~150が好ましく、80~110がより好ましい。

反応時間は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる、および、生産性の点から、0.5~72時間が好ましく、1~50時間がより好ましい。

反応雰囲気は特に制限されず、空気下であっても、不活性ガス雰囲気下であっても、還

10

20

30

40

50

元性ガス（例えば、水素ガス）雰囲気下であってもよい。特に、本発明の金属担持触媒を用いれば、空気下においても優れた触媒活性を示す。

【0033】

式（1）で表される化合物と、式（2）で表される化合物との混合モル比（式（1）で表される化合物のモル量 / 式（2）で表される化合物のモル量）は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、0.5 ~ 3.0 が好ましく、1.2 ~ 2.0 がより好ましい。

式（2）で表される化合物と、金属担持触媒中の担持金属との混合モル比（式（2）で表される化合物のモル量 / 金属担持触媒中の担持金属のモル量）は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-7}$  が好ましく、 $0.5 \times 10^{-2} \sim 0.5 \times 10^{-7}$  がより好ましい。

塩基性化合物と、式（2）で表される化合物との混合モル比（塩基性化合物のモル量 / 式（2）で表される化合物のモル量）は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、0.5 ~ 5.0 が好ましく、1.5 ~ 3.0 がより好ましい。

【0034】

上述したように、上記反応においては、さらに溶媒の存在下にて実施してもよい。

溶媒の種類は特に制限されず、公知の溶媒（例えば、水、有機溶媒）を使用することができる。例えば、メタノール等のアルコール系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、ホルムアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒などが挙げられる。

なかでも、生成物の収率がより優れる点で、アルコール系溶媒が好ましく、エタノール、プロパノールなどの1級アルコール系溶媒がより好ましく、エタノールが特に好ましい。

【0035】

本製造方法においては、金属担持触媒および反応基質の混合方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。また、各成分を加える順番も特に限定されず、反応容器に上記成分を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

上記反応系は、反応終了後、濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と金属担持触媒とを容易に分離することができ、工業的な観点から優れた系であるといえる。

なお、上記工程で生成されたピリアル化合物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0036】

<アミノアリアル化合物の製造方法（ニトロ基の還元反応）>

上述した金属担持触媒は、アミノアリアル化合物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、以下に示すように、金属担持触媒の存在下、ニトロアリアル化合物を還元してアミノアリアル化合物を得ることができる。

【0037】

【化5】



【0038】

なお、ニトロアリアル化合物とは、アリアル基とニトロ基とが結合した構造を有する化合物であり、該構造を有していれば他の置換基が含まれていてもよい。

より具体的には、上記スキーム中の  $\text{Ar}_1$  は、アリアル基を表す。 $\text{Ar}_1$  で表されるアリアル基の定義は、上述した式（1）中の  $\text{Ar}_1$  の定義と同義である。アリアル基には、置換基が含まれていてもよい。置換基の種類は特に制限されず、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ピシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリアル基、複素環基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

置換基の数は特に制限されず、例えば、1～4個が挙げられる。

なかでも、生成物の収率がより優れる点で、ニトロアリール化合物としては、ニトロベンゼン化合物が好ましい。なお、ニトロベンゼン化合物とは、ベンゼン環にニトロ基が結合した構造を有する化合物であり、該ニトロベンゼン化合物を出発物質とした場合は、アミノベンゼン化合物が得られる。

#### 【0039】

また、アミノアリール化合物とは、アリール基とアミノ基が結合した構造を有する化合物であり、該構造を有していれば他の置換基が含まれていてもよい。

#### 【0040】

反応系におけるニトロアリール化合物と金属担持触媒中の担持金属との混合モル比（ニトロアリール化合物のモル量/金属担持触媒中の担持金属のモル量）は特に制限されず、生成物の収率がより優れる点で、 $0.1 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$  が好ましく、 $0.5 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  がより好ましい。

本製造方法では、金属担持触媒およびニトロアリール化合物以外の他の成分（例えば、溶媒）が合わせて使用されてもよい。例えば、溶媒の存在下で反応を実施してもよい。

溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、アルコール系溶媒が好ましく使用され、メタノール、エタノール、プロパノールなどの1級アルコール系溶媒がより好ましい。

#### 【0041】

本製造方法においては、金属担持触媒およびニトロアリール化合物の混合方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。また、各成分を加える順番も特に限定されず、反応容器に上記成分を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

なお、反応容器としては、反応系が加圧条件になることが考えられるため、耐圧ガラス反応管やオートクレーブを使用することが好ましい。

本製造方法においては、反応雰囲気としては、通常、還元性ガス雰囲気（例えば、水素ガス雰囲気）にて実施されることが好ましい。

#### 【0042】

本製造方法においては、必要に応じて、加熱処理を施してもよい。より具体的には、上記金属担持触媒の存在下、ニトロアリール化合物に加熱処理を施してもよい。言い換えると、金属担持触媒とニトロアリール化合物とを含有する反応組成物に、加熱処理を施してもよい。

加熱処理の温度条件は特に制限されないが、生産性がより優れる点で、反応温度としては、30 超が好ましく、50 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、経済性の点から、120 以下が好ましく、100 以下がより好ましい。

本製造方法の反応時間は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、1～40時間が好ましく、2～24時間がより好ましい。

#### 【0043】

上記反応系は、反応終了後、濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と金属担持触媒とに容易に分離することができ、工業的な観点から優れた系であるといえる。

なお、上記工程で生成されたアミノアリール化合物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

#### 【0044】

<水素化反応物の製造方法（水素化反応）>

上述した金属担持触媒は、水素化反応物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、以下に示すように、金属担持触媒の存在下、炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して水素化反応を行い、水素化反応物を得ることができる。

不飽和化合物とは、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である。炭素-炭素不飽和結合としては、いわゆる炭素-炭素二重結合や炭素-炭素三重結合が挙げられる。不飽和化合物の構造は、上記炭素-炭素不飽和結合が含まれていれば特に制限されず、直鎖状であっても、環状であってもよい。不飽和化合物としては、例えば、式(4)で表される化合

10

20

30

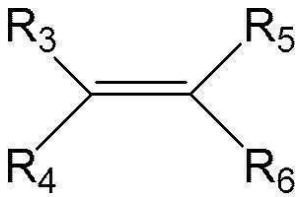
40

50

物が挙げられる。

【0045】

【化6】



式(4)

10

【0046】

式(4)中、 $R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。有機基の種類は特に制限されず、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基といってもよい)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基( $-B(OH)_2$ )、ホスファト基( $-OPO(OH)_2$ )、スルファト基( $-OSO_3H$ )、または、これらを組み合わせた基が挙げられる。

20

30

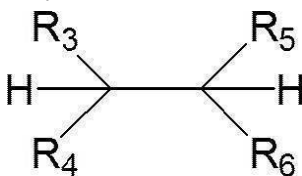
なお、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。例えば、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_3$ と $R_5$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、または、 $R_4$ と $R_6$ が、それぞれ結合して環を形成してもよい。形成される環の種類は特に制限されず、脂肪族炭化水素環、脂肪族複素環、芳香族炭化水素環、芳香族複素環などが挙げられる。

【0047】

本製造方法によって得られる水素化反応物(水素添加物)は、炭素-炭素不飽和結合が水素添加された化合物である。例えば、不飽和化合物として、上述した式(4)で表される化合物が使用された場合、水素化反応物としては式(5)で表される化合物が挙げられる。なお、式(5)中の各基の定義は上述の通りである。

【0048】

【化7】



式(5)

40

【0049】

50

反応系における不飽和化合物と金属担持触媒中の担持金属との混合モル比（不飽和化合物のモル量 / 金属担持触媒中の担持金属のモル量）は特に制限されず、生成物の収率がより優れる点で、 $0.1 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$  が好ましく、 $0.5 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  がより好ましい。

本製造方法では、金属担持触媒および不飽和化合物以外の他の成分（例えば、溶媒）が合わせて使用されてもよい。例えば、溶媒の存在下で反応を実施してもよい。

溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、アルコール系溶媒が好ましく使用され、メタノール、エタノール、プロパノールなどの1級アルコール系溶媒がより好ましい。

【0050】

本製造方法においては、金属担持触媒および不飽和化合物の混合方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。また、各成分を加える順番も特に限定されず、反応容器に上記成分を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

なお、反応容器としては、反応系が加圧条件になることが考えられるため、耐圧ガラス反応管やオートクレーブを使用することが好ましい。

本製造方法においては、反応雰囲気としては、通常、還元性ガス雰囲気（例えば、水素ガス雰囲気）にて実施されることが好ましい。

【0051】

本製造方法においては、必要に応じて、加熱処理を施してもよい。より具体的には、上記金属担持触媒の存在下、不飽和化合物に加熱処理を施してもよい。言い換えると、金属担持触媒と不飽和化合物とを含有する反応組成物に、加熱処理を施してもよい。

加熱処理の温度条件は特に制限されないが、生産性がより優れる点で、反応温度としては、 $30^\circ\text{C}$  超が好ましく、 $50^\circ\text{C}$  以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、経済性の点から、 $120^\circ\text{C}$  以下が好ましく、 $100^\circ\text{C}$  以下がより好ましい。

本製造方法の反応時間は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、 $1 \sim 40$  時間が好ましく、 $2 \sim 24$  時間がより好ましい。

【0052】

上記反応系は、反応終了後、濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と金属担持触媒とに容易に分離することができ、工業的な観点から優れた系であるといえる。

なお、上記工程で生成された水素化反応物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0053】

<置換オレフィン化合物の製造方法（溝呂木 - ヘック反応）>

上述した金属担持触媒は、置換オレフィン化合物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、置換オレフィン化合物の製造方法は、上述した金属担持触媒および塩基性化合物の存在下、式（6）で表される化合物と、式（7）で表される化合物とをクロスカップリング反応させ、式（8）で表される置換オレフィン化合物を製造する方法である。

【0054】

【化8】



式（6）

式（7）

式（8）

【0055】

まず、本製造方法で使用される材料について詳述し、その後、方法の手順について詳述する。

式（6）中、 $\text{R}_{10}$  は、アリール基、ベンジル基、または、アルキル基を表す。X は、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）を表す。

式（7）中、 $\text{R}_{11}$  は、アリール基、または、アルキル基を表す。

なお、上記  $\text{R}_{10}$  および  $\text{R}_{11}$  には、置換基が含まれていてもよい。置換基の種類は特

10

20

30

40

50

に制限されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、複素環基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

置換基の数は特に制限されず、例えば、1～4個が挙げられる。

#### 【0056】

塩基性化合物の種類は特に制限されず、公知の塩基性化合物が使用できる。

塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のアミン化合物が挙げられる。

10

#### 【0057】

上記反応には必要に応じて、さらに配位子を合わせて存在させてもよい。

配位子の種類は特に制限されず、公知の配位子が使用でき、例えば、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン系配位子が使用できる。

#### 【0058】

本製造方法の手順は特に制限されず、金属担持触媒および塩基性化合物の存在下、式(6)で表される化合物および式(7)で表される化合物を混合する方法が好ましく挙げられる。より具体的には、金属担持触媒および塩基性化合物を溶媒中に溶解させて反応溶液を調製し、該反応溶液に式(6)で表される化合物および式(7)で表される化合物を添加して、反応させる方法が挙げられる。

20

反応温度は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、50～150が好ましく、80～140がより好ましい。

反応時間は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる、および、生産性の点から、0.5～48時間が好ましく、12～36時間がより好ましい。

反応雰囲気は特に制限されず、空気下であっても、不活性ガス雰囲気下であってもよい。

#### 【0059】

式(7)で表される化合物と、式(6)で表される化合物との混合モル比(式(7)で表される化合物のモル量/式(6)で表される化合物のモル量)は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、0.5～2.0が好ましく、1.0～1.5がより好ましい。

30

式(6)で表される化合物と、金属担持触媒中の担持金属との混合モル比(式(6)で表される化合物のモル量/金属担持触媒中の担持金属のモル量)は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6$ が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ がより好ましい。

塩基性化合物と、式(6)で表される化合物との混合モル比(塩基性化合物のモル量/式(6)で表される化合物のモル量)は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、0.5～5.0が好ましく、1.0～2.0がより好ましい。

#### 【0060】

40

上述したように、上記反応においては、さらに溶媒の存在下にて実施してもよい。

溶媒の種類は特に制限されず、公知の溶媒(例えば、水、有機溶媒)を使用することができる。例えば、メタノール等のアルコール系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、ホルムアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒などが挙げられる。

#### 【0061】

本製造方法においては、金属担持触媒および反応基質の混合方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。また、各成分を加える順番も特に限定されず、反応容器に上記成分を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

上記反応系は、反応終了後、濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と金属

50

担持触媒とを容易に分離することができ、工業的な観点から優れた系であるといえる。

なお、上記工程で生成されたピアリアル化合物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

#### 【0062】

<アルデヒド化合物の製造方法（アルコール化合物の酸化反応）>

上述した金属担持触媒は、アルデヒド化合物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、アルデヒド化合物の製造方法は、上述した金属担持触媒の存在下、アルコール化合物を酸化することにより、アルデヒド化合物を製造する方法である。

アルコール化合物とは、ヒドロキシル基（OH基）を有する化合物を意図する。

アルデヒド化合物とは、アルデヒド基（CHO基）を有する化合物を意図する。

本発明の金属担持触媒を使用する場合は、アルコール化合物中にアルデヒド基が含まれる場合であっても、アルデヒド基に影響を与えることなく、ヒドロキシル基だけを選択的に酸化することができる。つまり、アルコール化合物の選択酸化反応を実施することができる。

#### 【0063】

反応系におけるアルコール化合物と金属担持触媒中の担持金属との混合モル比（アルコール化合物のモル量 / 金属担持触媒中の担持金属のモル量）は特に制限されず、生成物の収率がより優れる点で、 $0.1 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  が好ましく、 $0.1 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  がより好ましい。

本製造方法では、金属担持触媒およびアルコール化合物以外の他の成分（例えば、溶媒）が合わせて使用されてもよい。例えば、溶媒の存在下で反応を実施してもよい。

#### 【0064】

本製造方法においては、金属担持触媒およびアルコール化合物の混合方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。また、各成分を加える順番も特に限定されず、反応容器に上記成分を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

本製造方法においては、反応雰囲気としては、通常、酸化性ガス雰囲気（例えば、酸素ガス雰囲気）にて実施されることが好ましい。

#### 【0065】

本製造方法においては、必要に応じて、加熱処理を施してもよい。より具体的には、上記金属担持触媒の存在下、アルコール化合物に加熱処理を施してもよい。言い換えると、金属担持触媒とアルコール化合物とを含有する反応組成物に、加熱処理を施してもよい。

加熱処理の温度条件は特に制限されないが、生産性がより優れる点で、反応温度としては、30 超が好ましく、50 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、経済性の点から、150 以下が好ましい。

本製造方法の反応時間は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、1 ~ 40 時間が好ましく、2 ~ 24 時間がより好ましい。

#### 【0066】

上記反応系は、反応終了後、濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と金属担持触媒とに容易に分離することができ、工業的な観点から優れた系であるといえる。

なお、上記工程で生成された水素化反応物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

#### 【0067】

<アリル基含有化合物の製造方法（炭素 - 酸素結合生成反応）>

上述した金属担持触媒は、アリル基含有化合物の製造方法に好適に使用できる。より具体的には、アリル基含有化合物の製造方法は、上述した金属担持触媒の存在下、アリルアルコールまたはアリルエステルと式（9）で表される化合物とを反応させ、式（10）で表されるアリル基含有化合物を製造する方法である。

なお、アリルエステルとは、一分子中に1個のアルケニル基と少なくとも1個のエステ

10

20

30

40

50

ル基を有する化合物であり、炭酸アリルエステル、酢酸アリルエステル、プロピオン酸アリルエステル、酪酸アリルエステル、吉草酸アリルエステル、ラウリン酸アリルエステル等が挙げられる。

【0068】

【化9】



【0069】

式(9)および式(10)中、Arは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。

芳香族炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、反応溶媒への溶解性などがより優れ、取扱い性がより優れる点より、炭素数6～36が好ましく、炭素数6～18がより好ましく、炭素数6～12がさらに好ましい。

芳香族炭化水素基は単環式であっても、多環式であってもよい。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられる。なかでも、汎用性がより優れる点で、ベンゼン環が好ましい。

芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよく、例えば、脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数1～20）、芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数6～60）、複素環基、アルコキシ基、アルカノイル基、アリーロキシ基、またはこれらを組み合わせた基を有する。

【0070】

本製造方法は溶媒を使用しなくとも反応を進行させることができるが（無溶剤系）、必要に応じて、溶媒の存在下で反応を行ってもよい。出発原料が溶媒に溶解することにより、生成物の収率がより優れる。

使用される溶媒の種類は特に制限されず、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、または脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

なお、これらの溶媒は、単独で使用しても二種類以上を混合使用してもよい。

【0071】

本製造方法の手順は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、溶媒中に金属担持触媒および所定の成分を添加して、必要に応じて加熱処理を実施する方法が挙げられる。

【実施例】

【0072】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

（合成例1：多孔性配位高分子の製造（その1））

硝酸亜鉛六水和物（ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）（5mmol）と、2-アミノテレフタル酸（5mmol）と、N,N-ジメチルホルムアミド（以後、DMFとも称する）（35ml）とをオートクレーブ内に添加して、得られた混合溶液を140℃で24時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却した後、ろ過およびDMFによる洗浄を実施した後、得られた固体を室温下にて真空乾燥した。次に、得られた黄色の粉末を、エタノールに加えて、80℃で24時間攪拌の処理を行い、反応終了後、粉末をろ過により回収し、真空乾燥して、多孔性配位高分子1を得た。

得られた多孔性配位高分子1の元素分析値は以下の通りであった。

10

20

30

40

50



C : 37.2% , H : 2.0% , N : 6.2% , Zn : 27.3%

また、得られた多孔性配位高分子1の比表面は $450.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

さらに、全自動水平型多目的X線回折装置SmartLabo(株式会社リガク製)を用いて、得られた多孔性配位高分子1のX線回折測定を実施した。得られたX線回折スペクトルを図1(A)に示す。図1(A)に示すように、ブラッグ角(2 $\theta$ ) $11.1^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $25.9^\circ$ にピークがあることが確認された。なお、X線回折の測定の条件は、下記の通りとした。

X線管球 : Cu

管電圧 : 40 kV

管電流 : 30 mA

スタート角度 :  $9.0^\circ$

ストップ角度 :  $39.0^\circ$

走査速度 :  $2^\circ / \text{分}$

#### 【0074】

(合成例2 : 多孔性配位高分子の製造(その2))

硝酸亜鉛六水和物( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の代わりに、硝酸ニッケル六水和物( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を用いた以外は、合成例1と同様の手順に従って、多孔性配位高分子2を製造した。

得られた多孔性配位高分子2を用いて、合成例1で実施したX線回折測定を実施した。得られたX線回折スペクトルを図1(B)に示す。図1(B)に示すように、ブラッグ角(2 $\theta$ ) $11.0^\circ$ 、 $19.8^\circ$ 、 $26.2^\circ$ にピークがあることが確認された。

#### 【0075】

(合成例3 : 多孔性配位高分子の製造(その3))

硝酸亜鉛六水和物( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の代わりに、硝酸コバルト六水和物( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を用いた以外は、合成例1と同様の手順に従って、多孔性配位高分子3を製造した。

得られた多孔性配位高分子3を用いて、合成例1で実施したX線回折測定を実施した。得られたX線回折スペクトルを図1(C)に示す。図1(C)に示すように、ブラッグ角(2 $\theta$ ) $11.1^\circ$ 、 $19.7^\circ$ 、 $26.1^\circ$ にピークがあることが確認された。

#### 【0076】

なお、公知のIRMOF-3(上記非特許文献1などで使用)のX線回折スペクトルにおいては、所定の位置にピークがないことが確認された(例えば、Gascon et al., Journal of Catalysis, 2009, 261, 75.でもIRMOF-3のX線回折スペクトルが開示されており、所定の位置にピークがないことが示されている)。つまり、得られた多孔性配位高分子1~3は、IRMOF-3とは長周期的な規則構造が異なる材料であることが確認された。

#### 【0077】

(合成例4 : 金属担持触媒の製造(その1))

得られた多孔性配位高分子1(250 mg)と、塩化パラジウム(2.08 mg)と、塩化カリウム(20 mg)とを水(25 ml)に添加して、得られた反応溶液を室温下にて6時間攪拌した。さらに、その後、反応溶液を $80^\circ\text{C}$ にて14時間攪拌した。その後、ろ過および水での洗浄を実施した後、回収した固体を室温下にて真空乾燥し、パラジウムが多孔性配位高分子1に担持された金属担持触媒を得た。なお、得られた金属担持触媒中における金属(パラジウム)の担持量は、多孔性配位高分子100質量部に対して、0.5質量部であった。以後、この金属担持触媒を、0.5 Pd/AZCと称する。得られた0.5 Pd/AZCに対して、合成例1で実施したX線回折測定を実施したところ、ブラッグ角(2 $\theta$ ) $11.2^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $26.0^\circ$ にピークがあることが確認され、これは多孔性配位高分子1で測定されたピークと同様のピークであった。従って、金属の担持操作(例えば、金属塩と接触させること、水溶液に浸すこと、加熱攪拌すること等)によって多孔性配位高分子1の基本骨格構造が大きく変化していないことが確認された。

10

20

30

40

50

なお、上記塩化パラジウムの使用量を変更して、金属の担持量が多孔性配位高分子100質量部に対して0.05質量部である金属担持触媒（以後、0.05Pd/AZCと称する）、金属の担持量が多孔性配位高分子100質量部に対して1.0質量部である金属担持触媒（以後、1.0Pd/AZCと称する）、金属の担持量が多孔性配位高分子100質量部に対して3.0質量部である金属担持触媒（以後、3.0Pd/AZCと称する）、金属の担持量が多孔性配位高分子100質量部に対して5.0質量部である金属担持触媒（以後、5.0Pd/AZCと称する）を製造した。

【0078】

（合成例5：金属担持触媒の製造（その2））

得られた多孔性配位高分子1（250mg）と、塩化ルテニウム・3水和物（25mg）を水（20ml）に添加して、得られた反応溶液を室温下にて1時間攪拌した。その後、ろ過および水での洗浄を実施した後、回収した固体を室温下にて真空乾燥し、ルテニウムが多孔性配位高分子1に担持された金属担持触媒を得た。なお、得られた金属担持触媒中における金属（ルテニウム）の担持量は、多孔性配位高分子100質量部に対して、4.0質量部であった。以後、この金属担持触媒を、4Ru/AZCと称する。

10

【0079】

<実施例A：炭素-炭素結合生成反応>

（実施例A1）

エタノール（5ml）に、上記0.5Pd/AZC（1mg）、炭酸カリウム（ $K_2CO_3$ ）（4mmol）を加えた後、さらに、フェニルホウ酸（3mmol）およびプロモベンゼン（2mmol）を添加して、空気下にて、80℃で1時間攪拌して、反応を実施した。

20

反応終了後、生成物をガスクロマトグラフィーにより分析してビフェニルを同定し、プロモベンゼンに対する収率{（生成したビフェニルのモル量/使用したプロモベンゼンのモル量）×100}を求めた。結果を表1に示す。

【0080】

（実施例A2～A5）

金属担持触媒の種類および使用量、並びに、反応時間を表1に示すように変更した以外は、実施例A1と同様の手順に従って、ビフェニルを製造した。結果を表1に示す。

なお、「>99」は、収率が99%超であることを意図する。

30

【0081】

【表1】

表1

	金属触媒		反応時間 (h)	収率(%)
	種類	使用量 (mg)		
実施例A1	0.5Pd/AZC	1	1	77.1
実施例A2	0.5Pd/AZC	30	0.5	>99
実施例A3	1.0Pd/AZC	1	0.5	91.4
実施例A4	3.0Pd/AZC	1	0.5	89.4
実施例A5	5.0Pd/AZC	1	1	92.7

40

【0082】

上記表1に示すように、本発明の金属担持触媒を使用すると、クロスカップリング反応にてビフェニルを高収率で得ることができた。特に、空気下においても優れた触媒活性を

50

示すことが確認された。

【0083】

また、上記実施例 A 1 ~ 実施例 A 5 で使用された金属担持触媒を反応終了後それぞれ回収して、エタノールでの洗浄を実施した後、回収した固体を室温下にて真空乾燥し、再度同様の条件にてピフェニルの製造を行ったところ、1回目と同程度の収率を示すことが確認された。さらに、2回目の反応終了後で使用された金属担持触媒を再度回収して、エタノールでの洗浄を実施した後、回収した固体を室温下にて真空乾燥し、再度同様の条件にてピフェニルの製造を行ったところ、1回目と同程度の収率を示すことが確認された。

上記結果より、本発明の金属担持触媒は再利用が可能である点が確認された。

【0084】

< 実施例 B : 炭素 - 炭素結合生成反応 >

( 実施例 B 1 ~ B 6 )

金属担持触媒の種類および使用量、プロモベンゼン、フェニルホウ酸および炭酸カリウムの使用量、並びに、反応時間 ( 1 時間 ) を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 A 1 と同様の手順に従って、ピフェニルを製造した。結果を表 2 に示す。

なお、実施例 B 1 ~ B 6 において、プロモベンゼンとフェニルホウ酸と炭酸カリウムの使用量は、モル比でプロモベンゼン : フェニルホウ酸 : 炭酸カリウム = 2 : 3 : 4 の関係になるように調整された。例えば、実施例 B 1 においては、プロモベンゼンが 2 mmol 使用されており、それに合わせてフェニルホウ酸は 3 mmol、炭酸カリウムは 4 mmol 使用された。

【0085】

表 2 中、「Pd ( nmol )」欄は、使用した金属担持触媒中に含まれるパラジウムのモル量を意図する。なお、nmol はナノモルを意図する。

表 2 中、「TON」は、ターンオーバー数 ( 触媒回転数 ) を意図する。なお、TON は、生成したピフェニル量 ( mmol ) / 使用した Pd 量 ( mmol ) として算出した。なお、mmol はミリモルを意図する。

【0086】

【表 2】

表2

	金属触媒			PhBr (mmol)	反応時間 (h)	収率 (%)	TON
	種類	使用量 (mg)	Pd (nmol)				
実施例B1	0.5Pd/AZC	5	235	2	1	88.8	7576
実施例B2	0.5Pd/AZC	1	47	4	6	84.2	71501
実施例B3	0.5Pd/AZC	1	47	15	14.5	85.2	271320
実施例B4	0.5Pd/AZC	1	47	30	24.5	81.3	517104
実施例B5	0.5Pd/AZC	1	47	75	40	64.5	1029420
実施例B6	0.05Pd/AZC	1	4.7	10	48	>99	2106720

【0087】

上記表 2 に示すように、本発明の金属担持触媒を使用すると、優れた収率および TON を示すことが確認された。

【0088】

なお、実施例 A および B においては溶媒としてエタノールを使用したが、他の溶媒 ( N , N - ジメチルホルムアミド ( DMF )、トルエン、水、DMF と水との混合液 ( DMF : 水 = 4 : 1 ( 質量比 ) )、エタノールと水との混合液 ( エタノール : 水 = 4 : 1 ( 質量

比) ) ) を使用した場合も、ピフェニルを製造することができた。なかでも、エタノール、エタノールと水との混合液を使用した場合、収率がより優れていた。

【 0 0 8 9 】

< 実施例 C : 炭素 - 炭素結合生成反応 >

( 実施例 C 1 )

エタノール ( 5 m l ) に、3 P d / A Z C ( 5 m g )、炭酸カリウム (  $K_2CO_3$  ) ( 1 m m o l ) を加えた後、さらに、フェニルホウ酸 ( 0 . 7 5 m m o l ) および p - ニトロクロロベンゼン ( 0 . 5 m m o l ) を添加して、空気下にて、8 0 で 3 時間攪拌して、反応を実施した。

反応終了後、生成物をガスクロマトグラフィーにより分析してピフェニルを同定し、p - ニトロクロロベンゼンに対する収率 { ( 生成したピフェニルのモル量 / 使用した p - ニトロクロロベンゼンのモル量 ) × 1 0 0 } を求めた。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 0 】

( 実施例 C 2 )

金属担持触媒の使用量、反応時間、反応基質 ( p - ニトロクロロベンゼン ) の種類、溶媒の種類、反応温度を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 C 1 と同様の手順に従って、ピフェニルを製造した。結果を表 3 に示す。

なお、実施例 C 2 および C 3 においては、エタノールにさらにテトラブチルアンモニウムブロマイド ( 1 m m o l ) を添加した。

また、実施例 C 3 においては、反応に際してオートクレーブを使用した。

【 0 0 9 1 】

表3

	金属触媒		反応基質の種類	溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	収率 (%)
	種類	使用量 (mg)					
実施例C1	3Pd/AZC	5	p-ニトロクロロベンゼン	エタノール	80	3	>99
実施例C2	3Pd/AZC	20	クロロベンゼン	エタノール	80	4	18.4
実施例C3	3Pd/AZC	10	クロロベンゼン	エタノールとDMFの混合液 (エタノール:DMF=1:1(質量比))	100	6	34

【 0 0 9 2 】

上記表 3 に示すように、本発明の金属担持触媒を使用すると、プロモベンゼン類よりも反応性が低いクロロベンゼン類でも優れた触媒活性を示すことが確認された。

【 0 0 9 3 】

< 実施例 D : 還元反応 >

( 実施例 D 1 )

エタノール ( 5 m l ) に、3 P d / A Z C ( 2 5 m g ) およびニトロベンゼン ( 1 m m o l ) を加えて、水素ガス雰囲気下 ( 1 a t m ) にて、8 0 で 2 . 5 時間反応を行った。

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、遠心分離を行い、生成物を含む上澄み溶液から金属担持触媒を分離した。次に、F I D ガスクロマトグラフィー ( Shimadzu GC-17、Agilent DB-1 カラム。内部標準物質として、ナフタレンを使用。 ) を用いて、上澄み溶液中に生成物であるアニリンがあることを同定した。

生成物の収率は、出発物質であるニトロベンゼンの仕込み量から計算した。

収率 ( % ) = [ 生成したアニリン量 ( m m o l ) / 使用したニトロベンゼン量 ( m m o l ) ] × 1 0 0

収率は 9 9 % 超であり、本発明の金属担持触媒が還元反応に有用であることが確認され

た。

【0094】

(実施例D2)

エタノール(30ml)に、0.5Pd/AZC(5mg)およびニトロベンゼン(20mmol)を加えて、水素ガス雰囲気下(1atm)にて、80℃で40時間反応を行った。

上記実施例D1と同様の手順で分析したところ、TONは2733を示した。

なお、「TON(ターンオーバー数(触媒回転数))」は、生成したアニリン量(mmol)/使用したPd量(mmol)として算出した。なお、mmolはミリモルを意図する。

10

【0095】

<実施例E:還元反応>

(実施例E1)

エタノール(5ml)に、3Pd/AZC(25mg)および以下式(Y)で表される化合物(1mmol)を加えて、水素ガス雰囲気下(1atm)にて、80℃で6時間反応を行った。

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、遠心分離を行い、生成物を含む上澄み溶液から金属担持触媒を分離した。次に、FIDガスクロマトグラフィー(Shimadzu GC-17、Agilent DB-1カラム。内部標準物質として、ナフタレンを使用。)を用いて、上澄み溶液中に生成物である式(Z)で表される化合物があることを同定した。

20

生成物の収率は、出発物質である式(Y)で表される化合物の仕込み量から計算した。  
 収率(%) = [生成した式(Z)で表される化合物量(mmol)/使用した式(Y)で表される化合物量(mmol)] × 100

収率は99%超であり、本発明の金属担持触媒が還元反応に有用であることが確認された。

【0096】

(実施例E2)

エタノール(30ml)に、0.5Pd/AZC(5mg)および以下式(Y)で表される化合物(10mmol)を加えて、水素ガス雰囲気下(1atm)にて、80℃で40時間反応を行った。

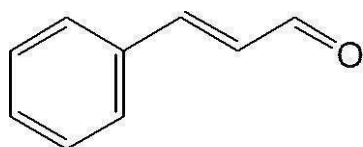
30

上記実施例E1と同様の手順で分析したところ、TONは7228を示した。

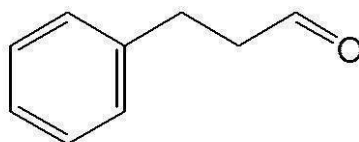
なお、「TON(ターンオーバー数(触媒回転数))」は、生成した式(Z)で表される化合物量(mmol)/使用したPd量(mmol)として算出した。なお、mmolはミリモルを意図する。

【0097】

【化10】



式(Y)



式(Z)

40

【0098】

<実施例F:還元反応>

水(5ml)に、3Pd/AZC(25mg)および無水マレイン酸(1mmol)を加えて、水素ガス雰囲気下(1atm)にて、80℃で6時間反応を行った。

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、遠心分離を行い、生成物を含む上澄み溶液から金属担持触媒を分離した。次に、FIDガスクロマトグラフィー(Shimadzu GC-17、Agilent DB-1カラム。内部標準物質として、ナフタレンを使用。)を用いて、上澄み溶液

50

中に生成物であるコハク酸があることを同定した。

生成物の収率は、出発物質である無水マレイン酸の仕込み量から計算した。

$$\text{収率 (\%)} = [\text{生成したコハク酸量 (mmol)} / \text{使用した無水マレイン酸量 (mmol)}] \times 100$$

収率は98%であり、本発明の金属担持触媒が無水物の水和反応を経由した生成物を逐次的に還元する反応にも有用であることが確認された。

【0099】

<実施例G：溝呂木 - ヘック反応>

(実施例G1)

1-メチル-2-ピロリドン(5ml)に、0.5Pd/AZC(25mg)、プロモベンゼン(3.75mmol)、スチレン(4.5mmol)および炭酸カリウム(4.5mmol)を加えて、窒素ガス流通下(20ml/min)にて、130で24時間反応を行った。

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、遠心分離を行い、生成物を含む上澄み溶液から金属担持触媒を分離した。次に、FIDガスクロマトグラフィー(Shimadzu GC-17、Agilent DB-1カラム。内部標準物質として、ナフタレンを使用。)を用いて、上澄み溶液中に生成物である式(S)で表される化合物量があることを同定した。

生成物の収率は、出発物質であるプロモベンゼンの仕込み量から計算した。

$$\text{収率 (\%)} = [\text{生成した式(S)で表される化合物 (mmol)} / \text{使用したプロモベンゼン量 (mmol)}] \times 100$$

収率は84%であり、本発明の金属担持触媒が溝呂木ヘック反応に有用であることが確認された。

【0100】

(実施例G2)

1-メチル-2-ピロリドン(10ml)に、0.5Pd/AZC(2mg)、プロモベンゼン(12mmol)、スチレン(14.4mmol)および炭酸カリウム(14.4mmol)を加えて、窒素ガス流通下(20ml/min)にて、130で72時間反応を行った。

上記実施例G1と同様の手順で分析したところ、TONは38064を示した。

なお、「TON(ターンオーバー数(触媒回転数))」は、生成した式(S)で表される化合物(mmol)/使用したPd量(mmol)として算出した。なお、mmolはミリモルを意図する。

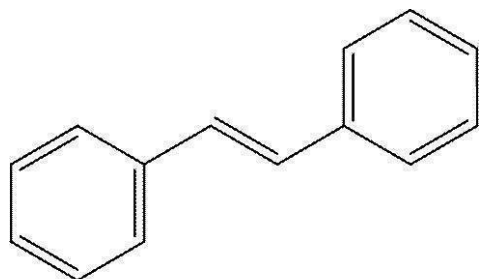
【0101】

(実施例G3)

反応溶媒をメチルイソブチルケトン(15ml)、反応温度を120に変更した以外は、上記実施例G2と同じ条件で反応を実施したところ、TONは79549を示した。

【0102】

【化11】



式(S)

【0103】

<実施例H：アルコール酸化反応>

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF, 3ml)に、4Ru/AZC(50mg)お

10

20

30

40

50

よび5 - ヒドロキシメチルフルフラール (HMF, 0.5 mmol) を加えて、酸素流通下 (36 ml/min) にて、120 で11時間反応を行った。

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、遠心分離を行い、生成物を含む上澄み溶液から金属担持触媒を分離した。次に、高速液体クロマトグラフィー (HPLC, Waters 600、Bio-Rad Aminex HPX-87Hカラム。) を用いて、上澄み溶液中に生成物で2, 5 - ジホルミルフラン (DFF) があることを同定した。

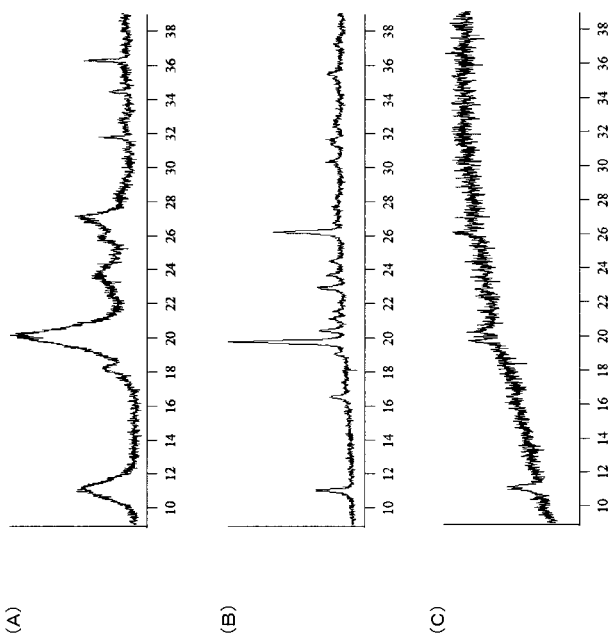
生成物の収率は、検量線法により出発物質であるHMFの仕込み量から計算した。

収率 (%) = [生成したDFF (mmol) / 使用したHMF (mmol)] × 100

収率は52%であり、本発明の金属担持触媒が酸化反応に有用であることが確認された。

。

【図1】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2015/063118
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> See extra sheet.  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J31/28, C08G79/00, C07C1/32, C07C2/88, C07C15/14, C07C15/18, C07C45/62, C07C47/228, C07C51/36, C07C55/10, C07C201/12, C07C205/06, C07C209/36, C07C211/46, C07D307/48  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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-285315 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims 1, 3; paragraphs [0014] to [0016], [0037], [0049] to [0052]; examples 1-2, 1-8, 2-1, 2-2; fig. 11 & US 2004/0014598 A1 & EP 1362637 A1 & CN 1458144 A & KR 10-0676215 B1	1-6 7-11
Y	JP 2009-22862 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 February 2009 (05.02.2009), paragraph [0029] (Family: none)	7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 08 July 2015 (08.07.15)		Date of mailing of the international search report 21 July 2015 (21.07.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Kenji NISHIKAWA et al., "Pd Nano Ryushi Naiho MOF(Metal-Organic Framework) Shokubai no Chosei to Fukin'itsu-kei Shokubai Hanno eno Oyo", Dai 110 Kai CatsJ Meeting Yokoshu, 14 September 2012 (14.09.2012), page 414	8
Y	WO 2013/021944 A1 (Kyoto University), 14 February 2013 (14.02.2013), paragraphs [0016] to [0023]; table 1 & US 2014/0186253 A1 & EP 2740754 A1 & CN 103717647 A & KR 10-2014-0050081 A	9,10
Y	JP 2011-26253 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 February 2011 (10.02.2011), example 1 (Family: none)	11
A	JP 2010-184878 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims 1 to 5; example 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2010-527890 A (Korea Reserach Institute of Chemical Technology), 19 August 2010 (19.08.2010), claims 1 to 7; example 1 & US 2010/0273642 A1 & WO 2008/143385 A1 & EP 2152414 A1	1-11
A	Jorge GASCON, et al., Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts, Journal of Catalysis, 2008.11.28, Vol.261, Issue 1, P. 75-87	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/063118

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B01J31/28(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, C07C1/32(2006.01)n,  
C07C2/88(2006.01)n, C07C15/14(2006.01)n, C07C15/18(2006.01)n,  
C07C45/62(2006.01)n, C07C47/228(2006.01)n, C07C51/36(2006.01)n,  
C07C55/10(2006.01)n, C07C201/12(2006.01)n, C07C205/06(2006.01)n,  
C07C209/36(2006.01)n, C07C211/46(2006.01)n, C07D307/48(2006.01)n*

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

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 3 1 1 8									
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. B01J31/28, C08G79/00, C07C1/32, C07C2/88, C07C15/14, C07C15/18, C07C45/62, C07C47/228, C07C51/36, C07C55/10, C07C201/12, C07C205/06, C07C209/36, C07C211/46, C07D307/48											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015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/JST7580 (JDreamIII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 2004-285315 A (株式会社日本触媒) 2004.10.14, 請求項 1、3、 [0014] - [0016]、[0037]、[0049] - [0052]、実施例 1-2、実施例 1 -8、実施例 2-1、実施例 2-2、図 11 & US 2004/0014598 A1 & EP 1362637 A1 & CN 1458144 A & KR 10-0676215 B1	1-6 7-11									
Y	JP 2009-22862 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.02.05, [0029] (ファミリーなし)	7									
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 08.07.2015		国際調査報告の発送日 21.07.2015									
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) 安齋 美佐子	4G 5371								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 3 1 1 8
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	西川賢司、他、Pd ナノ粒子内包 MOF (Metal-Organic Framework) 触媒の調整と不均一系触媒反応への応用, 第 110 回触媒討論会予稿集, 2012.09.14, P. 414	8
Y	WO 2013/021944 A1 (国立大学法人京都大学) 2013.02.14, [0016]-[0023]、表 1 & US 2014/0186253 A1 & EP 2740754 A1 & CN 103717647 A & KR 10-2014-0050081 A	9, 10
Y	JP 2011-26253 A (昭和電工株式会社) 2011.02.10, 実施例 1 (ファミリーなし)	11
A	JP 2010-184878 A (三菱化学株式会社) 2010.08.26, 請求項 1-5、実施例 1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-527890 A (財団法人韓国化学研究院) 2010.08.19, 請求項 1-7、実施例 1 & US 2010/0273642 A1 & WO 2008/143385 A1 & EP 2152414 A1	1-11
A	Jorge GASCON, et al., Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts, Journal of Catalysis, 2008.11.28, Vol.261, Issue 1, P. 75-87	1-11

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2015/063118

## 発明の属する分野の分類

B01J31/28(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, C07C1/32(2006.01)n, C07C2/88(2006.01)n,  
C07C15/14(2006.01)n, C07C15/18(2006.01)n, C07C45/62(2006.01)n, C07C47/228(2006.01)n,  
C07C51/36(2006.01)n, C07C55/10(2006.01)n, C07C201/12(2006.01)n,  
C07C205/06(2006.01)n, C07C209/36(2006.01)n, C07C211/46(2006.01)n,  
C07D307/48(2006.01)n

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 C 211/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	211/46	
<b>C 0 7 C 209/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	209/36	
<b>C 0 7 C 47/228</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	47/228	
<b>C 0 7 C 45/62</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	45/62	
<b>C 0 7 C 55/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	55/10	
<b>C 0 7 C 51/083</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	51/083	
<b>C 0 7 C 43/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	43/20	B
<b>C 0 7 C 41/09</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	41/09	
<b>C 0 8 G 79/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 G	79/00	
<b>C 0 7 D 307/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	307/46	
<b>C 0 7 C 15/52</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	15/52	
<b>C 0 7 C 2/86</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	2/86	
<b>C 0 7 B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, H N, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 チョウダリ ヘマント

石川県能美市旭台一丁目1番地国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内

Fターム(参考) 4C037 HA20

4G169 AA01 AA03 BA28A BA28B BA36A BB02A BB12C BC15A BC30A BC34A  
 BC35B BC49A BC53A BC57A BC61A BC65A BC67B BC68B BC69A BC70B  
 BC72B BD01B BD02B BE06A BE06B BE08A BE08B BE13A BE14A BE14B  
 BE16A BE18A BE19B BE21A BE22A BE25A BE37B BE38A BE41B CB02  
 CB07 CB25 CB63 CB66 CB71 CB72 CB74 CB77 DA05 EC25  
 4H006 AA02 AC11 AC24 AC52 BA23 BA25 BA55 BA92 BE20 BS10  
 4H039 CA29 CA41 CA61 CA62 CA65 CA71 CB10 CB40 CC20 CD10  
 CD20 CD30 CD90  
 4J030 CA03 CB04 CB07 CC04 CC30 CE02 CF01 CF09 CG07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。