

(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
2013年11月21日(21.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/171926 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/09 (2006.01) *C07C 43/215* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) *C07C 209/18* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) *C07C 211/48* (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079829
- (22) 国際出願日: 2012年11月16日(16.11.2012)
- (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 2012-110680 2012年5月14日(14.05.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒9231292 石川県能美市旭台一丁目1番地 Ishikawa (JP).
- (72) 発明者: 海老谷 幸喜 (EBITANI Kohki); 〒9231292 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 Ishikawa (JP). 西村 俊 (NISHIMURA Shun); 〒9231292 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 Ishikawa (JP). 松尾 仁史 (MATSUO Hitoshi); 〒9231292 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 Ishikawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6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, 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, 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, PA, 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, 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).

規則 4.17 に規定する申立て:

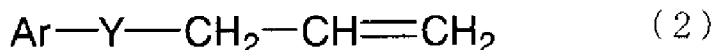
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALLYL GROUP-CONTAINING COMPOUND, CATALYST FOR ALLYLATION REACTION

(54) 発明の名称: アリル基含有化合物を製造する方法、アリル化反応用触媒



(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a method for producing an allyl group-containing compound using a solid catalyst at an excellent reaction yield. This method reacts allyl alcohol and a compound represented by formula (1) in the presence of hydrotalcite, an organic phosphine compound, and a palladium source, and produces an allyl group-containing compound represented by formula (2).

(57) 要約: 本発明は、反応収率に優れる、固体触媒を用いたアリル基含有化合物を製造する方法を提供することを目的とする。本発明の方法は、ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源の存在下、アリルアルコールと式(1)で表される化合物とを反応させ、式(2)で表されるアリル基含有化合物を製造する方法である。



WO 2013/171926 A1

明 細 書

発明の名称：

アリル基含有化合物を製造する方法、アリル化反応用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、アリル基含有化合物を製造する方法に係り、特に、アリルアルコールを出発原料としてアリル基含有化合物を製造する方法に関する。

また、本発明は、上記方法で使用されるアリル化反応用触媒にも関する。

背景技術

[0002] アリルフェニルエーテルに代表されるアリル基含有化合物は、エポキシ樹脂の原料、医薬品の中間体、または、様々な有機合成反応の出発物質として使用できるため、極めて有用な有機化合物である。

アリル基含有化合物を製造する方法としては、現在までに様々な手法が開発されている。例えば、アリルフェニルエーテルの場合、フェノールとアリルアルコールとを出発原料として、フェノールの脱水的酸素位アリル化反応を介して製造する方法が開示されている。より具体的には、非特許文献1においては酢酸パラジウムと PPh_3 と $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ とを用いる方法や、非特許文献2においては $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_3$ と2-quinoline carboxylic acidとを用いる方法や、非特許文献3においては $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2](\text{OTs})$ と PPh_3 と AgOTs とを用いる方法などが開示されている。

先行技術文献

非特許文献

- [0003] 非特許文献1：T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, M. Nomura, J. Org. Chem., 1997, 62, 4877-4879
非特許文献2：H. Saburi, S. Tanaka, M. Kitamura, Angew. Chem., 2005, 117, 1758-1760
非特許文献3：J. A. van Rijn, E. van Stapelle, E

. Bouwman, E. Drent, J. Catal., 2010, 272, 220-226

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述した非特許文献1～3で開示される方法は、触媒や添加物が溶媒に均一に溶解している均一反応系に関するものであるため、反応効率には優れるものの、触媒や生成物の回収が困難であり、工業的な観点からは必ずしも満足できる反応系ではなかった。

一般的に、多くの化学工業プロセスにおいては固体触媒が汎用されており、これらは均一反応系の触媒が有さない熱的安定性や耐久性を有している。また、通常、固体触媒は溶媒などへの溶解性に劣るため不均一反応系が実現され、触媒と生成物との分離を良好に実施することができる。しかしながら、均一反応系と比較して生成物の収率が落ちるなど、反応性に劣る場合が多かった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、反応収率に優れる、固体触媒を用いたアリル基含有化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記反応に使用されるアリル化反应用触媒を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源の存在下でアリル化反応を実施することにより、高収率でアリル基含有化合物が製造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) ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源の存在下、アリルアルコールと後述する式(1)で表される化合物とを反応させ、後述する式(2)で表されるアリル基含有化合物を製造する方法。

(2) 有機ホスフィン化合物が、2座有機ホスフィン化合物である、(1)

)に記載の方法。

(3) 芳香族炭化水素系溶媒の存在下で反応を行う、(1)または(2)に記載の方法。

(4) 芳香族炭化水素系溶媒が、2以上のアルキル基を有するアルキルベンゼンである、(3)に記載の方法。

(5) 脱水剤の存在下で反応を行う、(1)～(4)のいずれかに記載の方法。

(6) 有機ホスフィン化合物およびパラジウム源が、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を含むパラジウム触媒として存在する、(1)～(5)のいずれかに記載の方法。

(7) ハイドロタルサイト、パラジウム源および有機ホスフィン化合物を有しており、アリルアルコールと後述する式(1)で表される化合物とを反応させ、後述する式(2)で表されるアリル基含有化合物を製造するために用いられるアリル化反应用触媒。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、反応収率に優れる、固体触媒を用いたアリル基含有化合物を製造する方法を提供することができる。

また、本発明によれば、上記反応に使用されるアリル化反应用触媒を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明のアリル基含有化合物の製造方法およびアリル化反应用触媒の好適態様について説明する。

まず、本発明の特徴点について詳述する。

本発明の特徴点は、上述したように、ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源が共存する存在下でアリル化反応を実施することである。上記3つの成分を共存させることにより、均一反応系と同等程度の反応収率を実現できると共に、固体触媒を使用した利点である触媒と生成物との分離とを容易になし得る。

本製造方法のメカニズムの詳細は不明であるが、ハイドロタルサイトの表面上にパラジウム源と有機ホスフィン化合物とから形成されるパラジウム触媒と出発原料（特に、後述する式（1）で表される化合物）とが吸着し、ハイドロタルサイトから供給される塩基によってこれら化合物が活性化され、所望の反応が進行すると推測される。つまり、ハイドロタルサイトが、パラジウム種の配位環境を制御して活性種（ π -アリル中間種）を生成する役割、活性種を固定化する担体としての役割、および、塩基を供給する固体塩基としての役割を果たし、ハイドロタルサイト表面を介した触媒システムを構築している。

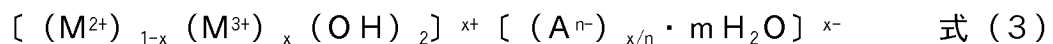
[0010] まず、本製造方法で使用される材料（ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物、パラジウム源、アリルアルコール、式（1）で表される化合物など）について詳述し、その後製造方法の手順について詳述する。

[0011] <ハイドロタルサイト>

ハイドロタルサイトは、塩基性層状粘土化合物の一種であり、表面塩基性、表面吸着能、中間層のアニオン交換能および基本層のカチオン交換能といった性質を有している。

ハイドロタルサイトとしては、公知または市販のものを使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用することができる。

[0012] より具体的には、ハイドロタルサイトとしては、以下の式（3）で表されるハイドロタルサイトが好ましい。



式（3）中、 M^{2+} は2価の金属イオンを表す。 M^{2+} としては、例えば、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、または Cu^{2+} などが挙げられ、生成物の収率がより優れる点で、 Mg^{2+} が好ましい。

式（3）中、 M^{3+} は3価の金属イオンを表す。 M^{3+} としては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、または In^{3+} などが挙げられ、生成物の収率がより優れる点で、 Al^{3+} が好ましい。

式（3）中、 A^{n-} はn価（nは1以上の整数）のアニオンを表す。 A^{n-} とし

ては、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオンなどが挙げられ、生成物の収率がより優れる点で、 CO_3^{2-} または OH^- が好ましい。

式(3)中、 x は $0 < x \leq 1/3$ の範囲の数である。 m は $0 \leq m \leq 2$ の範囲の数である。

[0013] 2価の金属イオンと3価の金属イオンとのモル比($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)は特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2 \sim 7$ が好ましく、特に $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2 \sim 4$ がより好ましい。

[0014] ハイドロタルサイトの形状は特に限定されないが、通常は粉末状、粒子状のものが使用される。

ハイドロタルサイトの大きさは特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点から、平均粒径 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、平均粒径 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ がより好ましい。

平均粒径は、分級、粉砕等により適宜調節することができる。なお、平均粒径は、レーザー回折測定法など公知の方法により測定できる。

なお、ハイドロタルサイトは、単独で使用しても二種類以上を混合使用してもよい。

[0015] (ハイドロタルサイトの前処理)

ハイドロタルサイトは、後述する前処理が施されてもよい。前処理を施すことにより、生成物の収率がより向上する。

前処理としては、不活性ガス雰囲気下にてハイドロタルサイトを水中で攪拌する攪拌工程と、攪拌終了後、水を除去してハイドロタルサイトを回収し、その後乾燥して、粉砕する粉砕工程とを有する。以下に、各工程の手順について詳述する。

[0016] 攪拌工程において使用される不活性ガスは特に制限されず、アルゴン、窒素などが挙げられる。なかでも、生成物の収率がより向上する点で、アルゴンが好ましい。

水中におけるハイドロタルサイトの濃度は特に制限されず、攪拌効率がよ

り優れる点で、5～15 g/Lが好ましい。

攪拌時間は特に制限されず、使用されるハイドロタルサイトの種類に応じて適宜選択されるが、生産性の点から、1～3時間が好ましい。

攪拌工程においては、超音波処理や加熱処理を同時に施してもよい。加熱温度は特に制限さないが、生成物の収率がより向上する点で、40～70℃が好ましい。

[0017] 粉砕工程において、攪拌工程で得られた水溶液から水を除去する方法は特に制限されず、濾過処理を行う方法、遠心分離を行い、上澄み液を除去する方法などが挙げられる。

回収されたハイドロタルサイトは、必要に応じて、水でさらに洗浄処理される。

ハイドロタルサイトは、乾燥処理が施されて、余分な水分を除去した後、粉砕され所定の大きさに整粒される。粉砕された後のハイドロタルサイトの大きさは特に制限されないが、生成物の収率がより優れる点で、10～150 μm程度が好ましい。

[0018] <有機ホスフィン化合物>

有機ホスフィン化合物はリン原子に炭化水素基が置換した化合物（有機ホスフィン配位子）であり、単座有機ホスフィン化合物（単座ホスフィン）であっても複座有機ホスフィン化合物（複座ホスフィン）であってもよい。なかでも、生成物の収率がより優れる点で、2座有機ホスフィン化合物（2座ホスフィン）であることが好ましい。2座有機ホスフィン化合物であれば、パラジウムイオンとの間で形成されるP（リン）-Pd（パラジウム）-P（リン）のなす角度（バイトアングル）がアリル化に好適な角度となると推測される。

単座有機ホスフィン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、2-（ジ-tert-ブチルホスフィノ）ビフェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）ビフェニルなどが挙げ

られる。

[0019] また、2座有機ホスフィン化合物としては、例えば、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン（d p p m）、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（d p p e）、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン（d p p p）、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン（d p p b）、ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（d p p f）、ビス（ジ-tert-ブチルホスフィノ）フェロセン（d-t-Bu-p f）、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル（BINAP）、2, 2'-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）ビフェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-2'-（ジメチルアミノ）ビフェニル、4, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-9, 9-ジメチルキサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス（ジ-tert-ブチルホスフィノ）キサンテンなどが挙げられる。これらの2座有機ホスフィン化合物は、反応基質に応じて適宜選択して使用でき、例えば、フェノールとアリルアルコールとを出発原料として、フェノールの脱水的酸素位アリル化反応を介してアリルフェニルエーテルを製造する場合、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン（d p p b）や1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン（d p p p）が好ましい。

なお、有機ホスフィン化合物は、単独で使用しても二種類以上を混合使用してもよい。

[0020] <パラジウム源>

パラジウム源としてはパラジウムが含まれていれば特に制限されず、例えば、パラジウム塩、パラジウム錯体などが挙げられる。パラジウム塩としては、例えば、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、n-酪酸パラジウム、iso-酪酸パラジウム、n-吉草酸パラジウム、iso-吉草酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウムなどの有機酸のパラジウム塩、硫酸パラジウム、炭酸パラジウム、水酸化パラジウム、硝酸パラジウム、亜硝酸パラジウム、ヨウ化パラジウム、臭化パラジウム、塩化パラジウム、ビスアセチルアセトナートパラジウムなどのパラジウム塩が挙げられる。パラジウム

錯体としては、例えば、テトラニトロパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラニトロパラジウム(II)酸カリウム、ビス(アセトニトリル)パラジウムジクロリド、ジニトロジアンミンパラジウム(II)、テトラクロロパラジウム(II)酸カリウム、テトラブromoパラジウム(II)酸カリウム、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物などが挙げられる。なかでも、生成物の収率がより優れる点で、有機酸のパラジウム塩がより好ましく、酢酸パラジウムが特に好ましい。

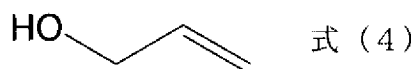
なお、パラジウム源は、単独で使用しても二種類以上を混合使用してもよい。

[0021] 後述するように、ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源は、それぞれ別々の化合物として反応系に添加されてもよいし、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を含むパラジウム触媒とハイドロタルサイトとが反応系に添加されてもよいし、ハイドロタルサイトおよびパラジウム源を含むパラジウム触媒と有機ホスフィン化合物とが反応系に添加されてもよい。

[0022] <アリルアルコール>

アリルアルコールは、以下の式(4)で表される化合物であり、出発原料である。

[0023] [化1]



[0024] <式(1)で表される化合物>

式(1)で表される化合物は、本製造方法の出発原料である。

[0025] [化2]



[0026] 式(1)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。

[0027] 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、アリアルオキシ基、またはこれらを組み合わせた基を有する。

なお、芳香族炭化水素基は置換基として水酸基（-OH）、チオール基（-SH）、またはアミノ基（-NH₂）を有していてもよく、これらの基が芳香族炭化水素基に結合している場合は、本製造方法によりこれらの基とアリアルアルコールとの間でも反応が進行する。

[0028] 式（1）中、Xは、-OH、-SH、または-NH₂を表す。なかでも、生成物の収率がより優れる点で、-OHが好ましい。

[0029] 式（1）で表される化合物としては、例えば、フェノール、エチルフェノール、トリメチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール（例えば、4-tert-ブチルフェノール）、クレゾール（o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール）またはナフトールなどの1価フェノール、カテコール、レゾルシノールまたはヒドロキノンなどの2価フェノール、ピロガロールなどの3価フェノール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、アニリン、アルキルアニリン（メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリンなど）、ジアルキルアニリン（ジメチルアニリンなど）、シアノアニリンまたはジクロロアニリンなどのアニリン類、ベンゼンチオールまたはアルキルベンゼンチオール（4-メチルベンゼンチオール、4-エチルベンゼンチオールなど）などのベンゼンチオール類などが挙げられる。

なお、式（１）で表される化合物は、単独で使用しても二種類以上を混合使用してもよい。

[0030] <その他任意成分>

本製造方法では上述した成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が使用されてもよい。

[0031] （溶媒）

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、有機ホスフィン化合物の種類や反応基質の極性など使用される成分に合わせて最適な溶媒が選択される。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。

[0032] 溶媒としては、生成物の収率がより優れる点で、芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ナフタリン、テトラリンなどが挙げられる。

なかでも、生成物の収率がより優れる点で、アルキルベンゼンが好ましく、２つ以上のアルキル基を有するアルキルベンゼン（ジアルキルベンゼン）がより好ましい。例えば、１つのアルキル基を有するアルキルベンゼン（モノアルキルベンゼン）としては、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼンなどが挙げられる。ジアルキルベンゼンとしては、キシレン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼンなどが挙げられる。３つのアルキル基を有するアルキルベンゼン（トリアルキルベンゼン）としては、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼンなどが挙げられる。

[0033] （脱水剤）

本製造方法は、必要に応じて、脱水剤の存在下で反応を行ってもよい。脱水剤を使用することにより、生成物の収率がより向上する。

脱水剤としては公知のものを使用することができ、例えば、アセタールなどの有機系脱水剤、モレキュラーシーブ（3 A）、モレキュラーシーブ（4 A）などのゼオライト類、塩化カルシウム（無水）、硫酸カルシウム（無水）、塩化マグネシウム（無水）、硫酸マグネシウム（無水）、炭酸カリウム（無水）、硫化カリウム（無水）、亜硫化カリウム（無水）、硫酸ナトリウム（無水）、亜硫酸ナトリウム（無水）などの無機無水塩類が挙げられる。なかでも、反応温度での脱水能力および安定性がより優れる点で、ゼオライト類が好ましく、モレキュラーシーブ（4 A）がより好ましい。

[0034] <製造方法の手順>

本製造方法では、上述したヒドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源の存在下にて、アリルアルコールと式（1）で表される化合物との反応を行う。

[0035] 反応条件は使用される材料に応じて適宜最適な条件が選択されるが、生産性がより優れる点で、反応温度としては25～150℃が好ましく、50～120℃がより好ましく、85～105℃がさらに好ましい。反応時間としては0.5～7時間が好ましく、2～6時間がより好ましく、2～4時間がより好ましい。

反応雰囲気は特に制限されず、空気下であってもよいが、窒素またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下である方が、副反応を抑制する観点から好ましい。

[0036] 使用されるヒドロタルサイトの量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、パラジウム源との質量比（ヒドロタルサイトの質量／パラジウム源の質量）で32～999が好ましく、55～333がより好ましい。

使用される有機ホスフィン化合物の量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、パラジウム源とのモル比

(有機ホスフィン化合物のモル量/パラジウム源のモル量)で0.5~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましい。

使用されるアリルアルコールの量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、パラジウム源とのモル比(アリルアルコールのモル量/パラジウム源のモル量)で10~1000が好ましく、50~500がより好ましい。

使用されるアリルアルコールの量とヒドロタルサイトの量との質量比は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、質量比(アリルアルコールの質量/ヒドロタルサイトの質量)は0.1~100が好ましく、0.1~10がより好ましい。

使用される式(1)で表される化合物の量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、パラジウム源とのモル比(式(1)で表される化合物のモル量/パラジウム源のモル量)で10~1000が好ましく、50~300がより好ましい。

使用される式(1)で表される化合物の量とヒドロタルサイトの量との質量比は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、質量比(式(1)で表される化合物の質量/ヒドロタルサイトの質量)は0.1~100が好ましく、1.0~10がより好ましい。

アリルアルコールと式(1)で表される化合物との混合モル比(アリルアルコールのモル量/式(1)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と共に、経済性にも優れる点から、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

[0037] 反応系にヒドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を加える順番は特に制限されず、3つを同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよい。

なかでも、生成物の収率がより優れる点で、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を順不同で添加して、最後にヒドロタルサイトを加える方法

が好ましく、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を同時に添加して、最後のヒドロタルサイトを加える方法がより好ましい。なお、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を同時に添加する方法としては、両者を別々の成分として同時に添加してもよく、事前に両者を含む錯体（パラジウム触媒）を調製して、得られた錯体を添加してもよい。

また、反応系にアリルアルコールおよび式（１）で表される化合物を加える順番は特に制限されず、両者を同時に添加しても、それぞれ順番に添加してもよく、アリルアルコールを添加後、式（１）で表される化合物を加える方法がより好ましい。

[0038] なお、上述した他の任意成分（脱水剤、溶媒）などは必要に応じて、反応系に加えてもよい。

溶媒を使用する場合は、その使用量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、ヒドロタルサイトとの質量比（溶媒の質量／ヒドロタルサイトの質量）は0.5～4.5が好ましく、4.0～15.0がより好ましい。

脱水剤を使用する場合は、その使用量は特に制限されないが、生成物の収率がより優れると共に、経済性にも優れる点から、ヒドロタルサイトとの質量比（脱水剤の質量／ヒドロタルサイトの質量）は0.5～4.0が好ましく、1.0～2.0がより好ましい。

[0039] 上記反応系においては、ヒドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびヒドロタルサイトを含むアリル化反应用触媒が有効に作用している。なかでも、ヒドロタルサイトと、ヒドロタルサイトに担持されたパラジウム源と有機ホスフィン化合物とから構成されるパラジウム触媒とを含むアリル化反应用触媒が主要な役割を果たしている。

[0040] 上記反応系においては、従来均一反応系と同等程度の反応効率を実現することができる。また、ヒドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を含む触媒を濾過または遠心分離のような分離方法により生成物と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。

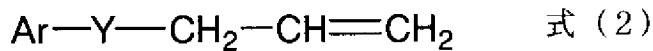
。

なお、上記工程で生成された式(2)で表されるアリル基含有化合物は、蒸留や晶析操作などの周知の手段によって分離・精製することができる。

[0041] <式(2)で表されるアリル基含有化合物>

上記工程を経ることにより、式(2)で表されるアリル基含有化合物が製造される。

[0042] [化3]



[0043] 式(2)中、Yは、-O-、-S-、または-NH-を表す。

[0044] 式(2)で表されるアリル基含有化合物は、機能性高分子用モノマー、医薬農薬中間体、香料原料など様々な用途に適用することができる。

実施例

[0045] 以下、実施例により、本発明について更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。

[0046] <実施例1>

ハイドロタルサイト(富田製薬株式会社製、トミターAD、Mg/AI=3、5.0g)を水中(500mL)に添加して、アルゴン雰囲気下で液温55℃になるように加熱処理を施しながら1.5時間攪拌を行った。攪拌終了後、遠心分離によりハイドロタルサイトを回収し、蒸留水で洗浄した後、室温にて減圧乾燥して乾燥させた。得られたハイドロタルサイトを粉碎後、150メッシュの篩いで整粒し、前処理が施されたハイドロタルサイトA(直径100μm以下)を得た。

[0047] 次に、パラジウム源と有機ホスフィン化合物とを含む[1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム(II)ジクロリド(以後、PdCl₂(dppb)とも称する)(20μmol)をo-キシレン(3mL)に添加して溶解させた後、ハイドロタルサイトA(200mg)を添加した

。

その後、アリルアルコールとフェノールとをさらに添加して、アルゴン下にて90℃で3時間加熱処理を実施した。なお、アリルアルコールとフェノールとPdCl₂(dppb)との混合モル比は、100:50:1であった。

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アリルフェニルエーテルを同定し、アリルフェニルエーテルのフェノールに対する収率を求めた。結果を表1に示す。

なお、反応終了後、反応溶液を濾過することにより、PdCl₂(dppb)およびヒドロタルサイトAの混合物を回収した。

[0048] <実施例2>

ヒドロタルサイトAを添加した後に、さらにモレキュラーシーブ4A(和光純薬工業株式会社製、200mg)を添加した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表1に示す。

[0049] <実施例3>

ヒドロタルサイトAの使用量を200mgから400mgに変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表1に示す。

[0050] 表1中、「ヒドロタルサイト量」欄は、使用したヒドロタルサイトAの量を意味する。「脱水剤の有無」欄は、脱水剤を使用した場合を「○」、使用しなかった場合を「×」として示す。

[0051] [表1]

表1

	ヒドロタルサイト量 (mg)	脱水剤の有無	収率(%)
実施例1	200	×	74.0
実施例2	200	○	76.1
実施例3	400	×	85.6

[0052] 表1に示すように、本発明の製造方法においては、アリルフェニルエーテルを高収率で製造することができた。

特に、脱水剤を使用した実施例2およびヒドロタルサイトの量が多い実

施例3においては、より収率が向上することが確認された。

[0053] <実施例1-2>

反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0054] <実施例4>

o-キシレンの代わりにm-キシレンを使用し、反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0055] <実施例5>

o-キシレンの代わりに1, 2, 4-トリメチルベンゼンを使用し、反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0056] <実施例6>

o-キシレンの代わりにp-キシレンを使用し、反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0057] <実施例7>

o-キシレンの代わりにトルエンを使用し、反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0058] <実施例8>

o-キシレンの代わりにn-ヘプタンを使用し、反応温度を90℃から100℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表2に示す。

[0059]

[表2]

表2

	溶媒の種類	収率(%)
実施例1-2	o-キシレン	73.4
実施例4	m-キシレン	72.7
実施例5	1,2,4-トリメチルベンゼン	72.3
実施例6	p-キシレン	67.1
実施例7	トルエン	62.8
実施例8	n-ヘプタン	39.8

[0060] 上記表2に示すように、溶媒の種類を変更した場合においても、アリルフェニルエーテルが製造されることが確認された。

特に、実施例1-2、4~7に示すように、溶媒として芳香族炭化水素系溶媒を使用した場合、収率がより向上することが確認された。なかでも、ジアルキルベンゼンを使用した実施例1-2、4~6において、より優れた効果が確認された。

なお、溶媒として1,4-ジオキサンを使用した場合および無溶媒の場合でも、同様にアリルフェニルエーテルが製造できた。

[0061] <実施例9>

パラジウム源と有機ホスフィン化合物とを含む[1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム(II)ジクロリド(以後、PdCl₂(dppb)とも称する)(20 μmol)をトルエン(3 mL)に添加して溶解させた後、実施例1と同様の手順に従って製造したハイドロタルサイトA(200 mg)を添加した。

その後、アリルアルコールとフェノールとをさらに添加して、アルゴン下にて110℃で3時間加熱処理を実施した。なお、アリルアルコールとフェノールとパラジウム源と有機ホスフィン化合物との混合モル比は、100:50:1:1であった。

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アリルフェニルエーテルを同定し、アリルフェニルエーテルのフェノールに対する収率

を求めた。結果を表3に示す。

[0062] <実施例10>

塩化パラジウム (0.5 mmol) および塩化カリウム (6.5 mmol) を水 (50 mL) に溶解させた水溶液にハイドロタルサイトA (5.0 g) を添加して、液温50℃になるように加熱処理を施しながら24時間攪拌を行った。攪拌終了後、濾過によりハイドロタルサイトを回収し、蒸留水で洗浄した後、室温にて減圧乾燥して乾燥させた。得られたハイドロタルサイトを粉砕後、150メッシュの篩いで整粒し、塩化パラジウムが担持されたハイドロタルサイトB (塩化パラジウム含有量: 1質量%) を得た。

[0063] 次に、ハイドロタルサイトB (200 mg) をトルエン (3 mL) に添加した後、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(以後、dppbとも称する) (0.02 mmol) を添加した。その後、実施例9と同様の手順に従って、アリルアルコールとフェノールとをさらに添加してアリルフェニルエーテルを製造した。結果を表3に示す。

[0064] <実施例11>

PdCl_2 (dppb) (20 μmol) をトルエン (3 mL) に添加して溶解させた後、ハイドロタルサイトA (200 mg) を添加する手順の代わりに、塩化パラジウム (0.02 mmol) をトルエン (3 mL) に添加した後、dppb (0.02 mmol) を添加して溶解させ、さらにハイドロタルサイトA (200 mg) を添加して反応溶液を調製する手順を実施した以外は、実施例9と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表3に示す。

[0065] 表3中、「混合順番」は、トルエンに添加した順番を示し、数字の番号順に従って化合物を添加した。

また、表3中の「収率相対比」は、実施例11の収率(%)を「1.0」として、実施例9および10での収率(%)をそれぞれ実施例11の収率(%)に対する相対値として記載した。

[0066]

[表3]

表3

	混合順番	収率相対比
実施例9	1. パラジウム源+有機ホスフィン化合物 2. ハイドロタルサイト	2.7
実施例10	1. パラジウム源+ハイドロタルサイト 2. 有機ホスフィン化合物	1.1
実施例11	1. パラジウム源 2. 有機ホスフィン化合物 3. ハイドロタルサイト	1.0

[0067] 表3に示すように、化合物の添加順を変更した場合においても、アリルフェニルエーテルが製造されることが確認された。

特に、実施例9および10の順番で化合物を添加すると、実施例11と比較して、収率がより優れることが確認された。

[0068] <実施例12>

[0069] 塩化パラジウム（0.5 mmol）および塩化カリウム（6.5 mmol）を水（50 mL）に溶解させた水溶液にハイドロタルサイト（富田製薬株式会社製、トミターAD、Mg/AI=5.0、5.0 g）を添加して、液温50℃になるように加熱処理を施しながら24時間攪拌を行った。攪拌終了後、濾過によりハイドロタルサイトを回収し、蒸留水で洗浄した後、室温にて減圧乾燥して乾燥させた。得られたハイドロタルサイトを粉砕後、150メッシュの篩いで整粒し、塩化パラジウムが担持されたハイドロタルサイトC（塩化パラジウム含有量：1質量%）を得た。

[0070] ハイドロタルサイトC（200 mg）をトルエン（3 mL）に添加して分散させた後、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン（以後、dppbとも称する）を添加した。その後、アリルアルコールとフェノールとをさらに添加して、アルゴン下にて100℃で1時間加熱処理を実施した。なお、アリルアルコールとフェノールとパラジウム源と有機ホスフィン化合物との混合モル比は、1000：1000：1：4であった。

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アリルフェニルエーテルを同定し、アリルフェニルエーテルのフェノールに対する収率

を求めた。結果を表4に示す。

[0071] <実施例13>

d p p bの代わりに、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを使用した以外は、実施例12と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表4に示す。

[0072] <実施例14>

d p p bの代わりに、トリフェニルホスフィンを使用した以外は、実施例12と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表4に示す。

[0073] 表4中の「収率相対比」は、実施例14の収率(%)を「1.0」として、実施例12および13での収率(%)をそれぞれ実施例14の収率(%)に対する相対値として記載した。

[0074] [表4]

表4

	有機ホスフィン化合物の種類	収率相対比
実施例12	1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン	8.0
実施例13	1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン	3.5
実施例14	トリフェニルホスフィン	1.0

[0075] 表4に示すように、有機ホスフィン化合物の種類を変更した場合においても、アリルフェニルエーテルが製造されることが確認された。

特に、実施例12および13に示すように、2座有機ホスフィン化合物(2座ホスフィン化合物)を使用した場合に、収率がより向上することが確認された。

[0076] <実施例15>

反応温度を90℃から110℃に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、アリルフェニルエーテルを製造した。結果を表5に示す。

[0077] <実施例16>

ハイドロタルサイトAの代わりに前処理を施していない未処理のハイドロタルサイトを使用した以外は、実施例15と同様の手順に従って、アリルフ

エニルエーテルを製造した。結果を表5に示す。

[0078] 表5中の「ヒドロタルサイトの前処理」欄は、所定の前処理が施されたヒドロタルサイト（ヒドロタルサイトA）を使用した場合を「○」、未処理のヒドロタルサイトを使用した場合を「×」として示す。

また、表5中の「収率相対比」は、実施例16の収率（%）を「1.0」として、実施例15の収率（%）を実施例16の収率（%）に対する相対値として記載した。

[0079] [表5]

表5

	ヒドロタルサイトの 前処理	収率相対比
実施例15	○	1.5
実施例16	×	1.0

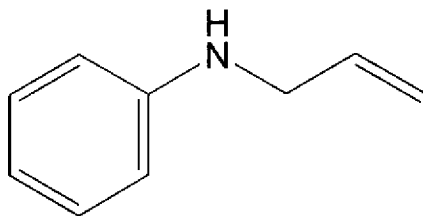
[0080] 表5に示すように、前処理を施したヒドロタルサイトおよび未処理のヒドロタルサイトの両方において、アリルフェニルエーテルが製造されることが確認された。

特に、実施例15に示すように所定の前処理を施したヒドロタルサイトを使用したほうが、約1.5倍程度収率が高くなることが確認された。

[0081] <実施例17>

フェノールの代わりにアニリンを使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、式(5)で表される化合物（N-アリルアニリン）を製造した。結果を表6に示す。

[0082] [化4]



式(5)

[0083]

[表6]

表6

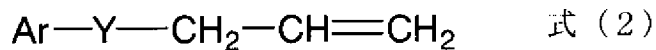
	出発原料	収率(%)
実施例1	フェノール	74.0
実施例17	アニリン	53.7

[0084] 表6に示すように、出発原料を変更した場合においても、本製造方法により所望の化合物が得られることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源の存在下、アリルアルコールと式（１）で表される化合物とを反応させ、式（２）で表されるアリル基含有化合物を製造する方法。

[化1]



（式（１）中、A rは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。Xは、-O H、-S H、または-N H₂を表す。）

式（２）中、Yは、-O -、-S -、または-N H -を表す。）

[請求項2] 前記有機ホスフィン化合物が、２座有機ホスフィン化合物である、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 芳香族炭化水素系溶媒の存在下で反応を行う、請求項１または２に記載の方法。

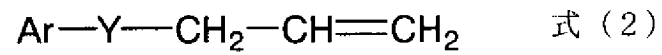
[請求項4] 前記芳香族炭化水素系溶媒が、２以上のアルキル基を有するアルキルベンゼンである、請求項３に記載の方法。

[請求項5] 脱水剤の存在下で反応を行う、請求項１～４のいずれかに記載の方法。

[請求項6] 前記有機ホスフィン化合物および前記パラジウム源が、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を含むパラジウム触媒として存在する、請求項１～５のいずれかに記載の方法。

[請求項7] ハイドロタルサイト、有機ホスフィン化合物およびパラジウム源を有しており、アリルアルコールと式（１）で表される化合物とを反応させ、式（２）で表されるアリル基含有化合物を製造するために用いられるアリル化反応用触媒。

[化2]



(式 (1) 中、A r は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。X は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、または $-\text{NH}_2$ を表す。

式 (2) 中、Y は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{NH}-$ を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/09(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, C07C43/215(2006.01)i, C07C209/18(2006.01)i, C07C211/48(2006.01)i, C07B61/00(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)

C07C41/09, B01J31/22, B01J31/24, B01J31/28, C07C43/215, C07C209/18, C07C211/48, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Hitoshi MATSUO et al., 92nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2012) Koen Yokoshu II, 09 March 2012 (09.03.2012), page 399	1-3, 6-7 5 4
X Y A	Hitoshi MATSUO et al., Heisei 23 Nendo Hokuriku Chiku Koenkai to Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu, (The Chemical Society of Japan Kinki Shibu Shusai), Heisei 23 Nendo Hokuriku Chiku Koenkai to Kenkyu Happyokai Jikko Iinkai Hakko, 18 November 2011 (18.11.2011), page 156	1-3, 6-7 5 4
X Y A	Hitoshi MATSUO, Heisei 23 Nendo Shushi Ronbun Kenkyu Happyo Yoshishu (Japan Advanced Institute of Science and Technology Material Science Kenkyusho), 09 February 2012 (09.02.2012), page 61	1-3, 6-7 5 4

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
01 February, 2013 (01.02.13)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2013 (12.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Tetsuya SATOH et al., <i>The Journal of Organic Chemistry</i> , 1997, 62, pp.4877-4879	5
A	Nobuyuki KAKIUCHI et al., <i>Bulletin of the Chemical Society of Japan</i> , 2001, 74(1), 165-172	1-7
A	JP 2008-037822 A (Osaka University), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; examples; particularly, example 35 (Family: none)	1-7
A	JP 10-511721 A (The Dow Chemical Co.), 10 November 1998 (10.11.1998), claims; examples & US 5578740 A & US 5908943 A & WO 1996/020232 A1 & WO 1996/020233 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C41/09(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, C07C43/215(2006.01)i, C07C209/18(2006.01)i, C07C211/48(2006.01)i, C07B61/00(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. C07C41/09, B01J31/22, B01J31/24, B01J31/28, C07C43/215, C07C209/18, C07C211/48, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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） CA/REGISTRY(STN) 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
X Y A	松尾 仁史 他, 日本化学会第92春季年会(2012) 講演予稿集 II, 2012.03.09, 第399頁	1-3, 6-7 5 4
X Y A	松尾 仁史 他, 平成23年度北陸地区講演会と研究発表会 講演要旨集 (公益社団法人日本化学会 近畿支部 主催), 平成23年度北陸地区講演会と研究発表会実行委員会発行, 2011.11.18, 第156頁	1-3, 6-7 5 4
<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 01.02.2013	国際調査報告の発送日 12.02.2013	
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) 神野 将志 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3345

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	松尾 仁史, 平成23年度修士論文研究発表要旨集 (北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究所), 2012.02.09, 第61頁	1-3, 6-7 5 4
Y	Tetsuya SATOH et al., The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62, pp.4877-4879	5
A	Nobuyuki KAKIUCHI et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, 74(1), 165-172	1-7
A	JP 2008-037822 A (国立大学法人大阪大学) 2008.02.21, 特許請求の範囲、実施例、特に実施例35 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-511721 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1998.11.10, 特許請求の範囲、実施例等 & US 5578740 A & US 5908943 A & WO 1996/020232 A1 & WO 1996/020233 A1	1-7