

(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
2014年9月4日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/133031 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) *C07F 7/08* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *C07F 7/12* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054741
- (22) 国際出願日: 2014年2月26日(26.02.2014)
- (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 2013-040439 2013年3月1日(01.03.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 和田 健司(WADA, Kenji); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 石木 聡(ISHIKI, Satoru); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 東田 深志(TSUKADA, Shinji); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 細川 三郎(HOSOKAWA, Saburo); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 阿部 竜(ABE, Ryu); 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/133031 A1

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR SOLID CATALYST AND PREPARATION METHOD FOR SILYL-SUBSTITUTED UNSATURATED COMPOUND USING SOLID CATALYST

(54) 発明の名称: 固体触媒の製造方法及び固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a ruthenium catalyst preparation method characterized in that ruthenium supported on at least one type of metal oxide selected from the group comprising a rare earth metal oxide, zirconium oxide, and a complex oxide which includes a rare earth metal oxide and/or zirconium oxide is treated in the presence of an aldehyde compound.

(57) 要約: 本発明は、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、並びに希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物に担持したルテニウムをアルデヒド化合物の存在下に処理することを特徴とする、ルテニウム触媒の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

固体触媒の製造方法及び固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体触媒の製造方法、固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法に関し、詳しくはルテニウム固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 種々の有機ケイ素ポリマー原料として、および不飽和化合物合成原料として工業的に重要な基幹化合物であるジシリルアルケン類、およびモノシリルアルケン類を、ビニルシラン類のみ、あるいはビニルシラン類とアルケンを原料としてシリルカップリング反応によって製造する方法は、ビニルシラン類およびアルケン類の事前の活性化を必要とせず、エチレンのみを副生する原子効率が低い優れた手法である。

[0003] 非特許文献 1 はシリルカップリング反応全般について記載し、触媒としてロジウム錯体触媒（非特許文献 2）、ルテニウム錯体触媒（非特許文献 3）、イリジウム錯体触媒（非特許文献 4）、コバルト錯体触媒（非特許文献 5）、鉄錯体触媒（非特許文献 6）、ルテニウムカルベン錯体触媒（非特許文献 7）を用いたシリルカップリング反応も公知である。

[0004] 非特許文献 1～7 に記載された均一系錯体触媒には、1) 触媒製造プロセスが複雑で、高環境負荷・高コスト、2) 触媒の分離回収・再利用が困難で、生成物への金属の混入が問題となる、3) 一般に化学的・熱的に不安定であり取り扱いが困難、などの工業化の上で重大かつ本質的な問題点がある。さらに、配位子あるいは添加剤として有害で反応後の分離回収が困難なホスフィンの使用が必要であるという問題がある。

[0005] 非特許文献 8 は、ホスフィン修飾を施した酸化セリウム担持ロジウム触媒

を用いることで、上記1)～3)に示した均一系触媒反応の問題点を解決できる製造方法を報告しているが、非特許文献8で使用した触媒には希少性が高く高価なロジウムと、毒性があり回収再利用が困難なホスフィンを用いた前処理が必要であるという本質的な問題があり、かつ実用化のためにはさらなる触媒活性の向上が必要であった。

先行技術文献

非特許文献

- [0006] 非特許文献1: Marciniec, B. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 943-952.
非特許文献2: Marciniec, B.; Walczuk-Gusciora, E.; Pietraszuk, C. *Organometallics* 2001, 20, 3423-3428.
非特許文献3: Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 703-704
非特許文献4: Marciniec, B.; Kownacki I.; Kubicki, M. *Organometallics* 2002, 21, 3263-3270.
非特許文献5: Marciniec, B.; Kownacki, I.; Chadyniak, D. *Inorg. Chem. Commun.* 1999, 2, 581-583.
非特許文献6: Marciniec, B.; Majchrzak, M. *Inorg. Chem. Commun.* 2000, 3, 371-373.
非特許文献7: Pietraszuk, C.; Marciniec, B.; Fischer, H. *Organometallics* 2000, 19, 913-917.
非特許文献8: 東田深志 京都大学工学部工業化学科 平成23年度卒業論文

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、回収再利用が困難なホスフィンを使用する必要がなく、再生が容易な固体触媒によるシリル基置換不飽和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

[0008] 本発明者らは、特定のルテニウム触媒を用いることで、飛躍的に効率が高く、環境等への負荷が小さなジシリルアルケン類、およびモノシリルアルケン類の製造方法を見出した。

[0009] 本発明は、以下の固体触媒の製造方法、固体触媒によるシリル基置換不飽和化合物の製造方法を提供するものである。

項 1. 希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、並びに希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物に担持したルテニウムをアルデヒド化合物の存在下に処理することを特徴とする、ルテニウム触媒の製造方法。

項 2. アルデヒド化合物がホルムアルデヒド、1,3,5-トリオキサン、パラホルムアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール、マロンアルデヒド、アセトアルデヒド、2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリオキサン及びプロピオンアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 1 に記載のルテニウム触媒の製造方法。

項 3. アルデヒド化合物がホルムアルデヒドである項 1 に記載のルテニウム触媒の製造方法。

項 4. 前記処理をアルデヒド化合物、並びに、水、ケトン類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる含酸素化合物の存在下に行う、項 1～3 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒の製造方法。

項 5. 含酸素化合物が水、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及び芳香族ケトンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 4 に記載のルテニウム触媒の製造方法。

項 6. 前記処理を 40～200℃の温度で行う、項 1～5 のいずれかに記載のルテニウム触媒の製造方法。

項 7. ルテニウムを担持する金属酸化物が、酸化セリウム又は酸化ジルコニウムである、項 1～6 のいずれかに記載のルテニウム触媒の製造方法。

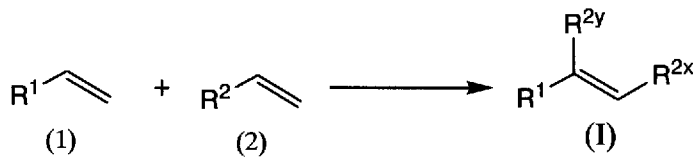
項 8. 項 1～7 のいずれかの製造方法によって得られるルテニウム触媒。

項 9. 希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、並びに希土類金属酸化物及

び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物にルテニウムを担持したルテニウム触媒であって、H及びCOがルテニウムに配位した構造を有する、ルテニウム触媒。

項10. 項8又は9に記載のルテニウム触媒の存在下で、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)を反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるビスシリルエテンの製造方法:

[0010] [化1]



[0011] (式中、 R^1 は $R^{1a}R^{1b}R^{1c}Si$ 基を示し、 R^2 は $R^{2a}R^{2b}R^{2c}Si$ 基を示す。 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} は、各々独立してアルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子を示す。 R^1 と R^2 は同一であっても異なってもよい。

[0012] R^{2x} と R^{2y} は、一方が水素原子で、他方が R^2 を表す。

[0013] 一般式(I)の化合物は、 R^{2x} が水素原子で、 R^{2y} が R^2 を表す1,1-ジシリル化合物、 R^{2x} が R^2 で、 R^{2y} が水素原子を表すトランスジシリル化合物、あるいは1,1-ジシリル化合物とトランスジシリル化合物の混合物である。)

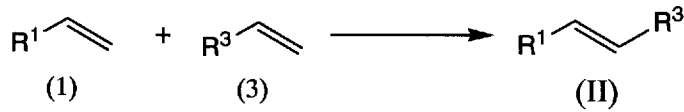
項11. 反応を水、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる添加剤の存在下に行う、項10に記載のビスシリルエテンの製造方法。

項12. 前記添加剤が、水、アセトフェノン、1'-アセトナフトン、ベンゾフェノン、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、 α -テトラロン、3-ペンタノン、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ジベンジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、項11に記載のビスシリルエテンの製造方法。

項13. 項8又は9に記載のルテニウム触媒の存在下で、シラン化合物(1)と不飽和化合物(3)を反応させることを特徴とする、一般式(II)で

表されるシラン化合物の製造方法：

[0014] [化2]



[0015] (式中、 R^1 は $\text{R}^{1a}\text{R}^{1b}\text{R}^{1c}\text{Si}$ 基を示し、 R^3 はアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。)

[0016] R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} は、各々独立してアルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子を示す。)

項14. 反応を水、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる添加剤の存在下に行う、項13に記載のシラン化合物の製造方法。

項15. 前記添加剤が、水、アセトフェノン、1'-アセトナフトン、ベンゾフェノン、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、 α -テトラロン、3-ペンタノン、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ジベンジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、項14に記載のシラン化合物の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明は、種々の有機ケイ素ポリマー原料として、および不飽和化合物合成原料として工業的に重要な基幹化合物であるジシリルアルケン類、およびモノシリルアルケン類を、ビニルシラン類のみ、あるいはビニルシラン類とアルケンを原料として、エチレンの脱離を伴うシリルカップリング反応によって、製造する方法を提供するものである。本発明の方法は、ビニルシラン類およびアルケン類の事前の活性化を必要とせず、エチレンのみを副生する原子効率が非常に高い優れた手法である。

[0018] メタセシス反応とシリルカップリング反応はお互いに相補的な関係にあり

、それぞれ極めて重要な反応である。

[0019] 本発明では、シリルカップリング反応に対して、金属酸化物担持金属触媒等の固体触媒を用いることができる。

[0020] 本発明の製造方法によれば、有害なホスフィンを使用する必要がないので、生成物にホスフィンが混入することはない。

[0021] また、本発明の触媒は、再生処理が不要であり、バッチ式、セミバッチ式あるいは連続式の反応で繰り返し使用できる。

[0022] 本発明の触媒は、シリルカップリング反応に対して飛躍的に高い活性を示し、触媒活性の低下を伴うことなく触媒の再利用が可能で、さらに均一系錯体触媒の使用に伴って発生する問題点を解決することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1] E-1, 2-ビス(トリエチルシリル)エテンの¹H-NMRスペクトル

[図2] E-1, 2-ビス(トリエチルシリル)エテンの¹³C-NMRスペクトル

[図3] 触媒の再生利用の検討。収率は、GCにより測定した。

[図4] 担持ルテニウム触媒の拡散反射法による赤外吸収スペクトル

発明を実施するための形態

[0024] 本明細書において、アルキル基としては、直鎖状、分枝鎖状又は環状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル及びデシルなどのC₁₋₁₀アルキル基、好ましくはC₁₋₆アルキル基、より好ましくはC₁₋₄アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₃アルキル基、特にC₁₋₂アルキル基が挙げられる。

[0025] C₁₋₆アルキル基としては、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ヘキシルが挙げられる。

[0026] C₁₋₄アルキル基としては、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく。例えば

、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチルが挙げられる。

[0027] C₁₋₃アルキル基としては、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピルが挙げられる。

[0028] C₁₋₂アルキル基は、メチル又はエチルである。

[0029] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*n*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*tert*-ブチルオキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどの直鎖又は分岐を有するC₁₋₆アルコキシ基が挙げられる。

[0030] アリール基としては、5又は6員の芳香族炭化水素環からなる単環又は多環系の基を意味し、具体例としては、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントリル、ピフェニル、テトラヒドロナフチル、クロマニル、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニル、インダニル及びフェナントリルが挙げられる。

[0031] ヘテロアリール基としては、N、O及びSから選択される1~3個のヘテロ原子を含む、5又は6員の芳香環からなる単環又は多環系の基を意味し、多環系の場合には少なくとも1つの環が芳香環であればよい。具体例としては、フリル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリル、キノリル、イソキノリル、ベンゾ[b]チエニル、ベンズイミダゾリル、カルバゾリル、ジヒドロカルバゾリル、テトラヒドロカルバゾリル、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[b, f]アゼピニル、5H-ジベンゾ[b, f]アゼピニル、フタラジニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、キサンテニル、β-カルボリニル、アクリジニルが挙げられる。

[0032] ヘテロアリールアルキル基としては、フリルメチル、チエニルメチル、ピロリルメチル、イミダゾリルメチル、ピラゾリルメチル、オキサゾリルメチル、チアゾリルメチル、イソオキサゾリルメチル、イソチアゾリルメチル、

ピリジルメチル、ピラジニルメチル、ピリミジニルメチル、ピリダジニルメチル、インドリルメチル、キノリルメチル、イソキノリルメチル、ベンゾ [b] チエニルメチル、ベンズイミダゾリルメチル、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [b, f]アゼピニル、5H-ジベンゾ [b, f]アゼピニル、フタラジニルメチル、シンノリニルメチル、プテリジニルメチル、カルバゾリルメチル、キサントニルメチル、 β -カルボリニルメチル、アクリジニルメチル、フリルエチル、チエニルエチル、ピロリルエチル、イミダゾリルエチル、ピラゾリルエチル、オキサゾリルエチル、チアゾリルエチル、イソオキサゾリルエチル、イソチアゾリルエチル、ピリジルエチル、ピラジニルエチル、ピリミジニルエチル、ピリダジニルエチル、インドリルエチル、キノリルエチル、イソキノリルエチル、ベンゾ [b] チエニルエチル、ベンズイミダゾリルエチル、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [b, f]アゼピニル、5H-ジベンゾ [b, f]アゼピニル、フタラジニルエチル、シンノリニルエチル、プテリジニルエチル、カルバゾリルエチル、キサントニルエチル、 β -カルボリニルエチル、アクリジニルエチルが挙げられる。

[0033] アラルキル基としては、ベンジル、ナフチルメチル、フルオレニルメチル、アントリルメチル、ビフェニルメチル、テトラヒドロナフチルメチル、クロマニルメチル、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニルメチル、インダニルメチル及びフェナントリルメチル、フェネチル、ナフチルエチル、フルオレニルエチル、アントリルエチル、ビフェニルエチル、テトラヒドロナフチルエチル、クロマニルエチル、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニルエチル、インダニルエチル及びフェナントリルエチルが挙げられる。

[0034] ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iが挙げられる。

[0035] アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基、アラルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ、アルコキシ、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、トリフルオロエトキシ、シアノ、ニトロ、アミノ、モ

ノ若しくはジアルキルアミノ、カルバモイル、モノ若しくはジアルキルカルバモイル、アリールオキシ、アラルキルオキシ、アシル、アシルオキシ、アシルアミノ、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、アルキルチオ、メチレンジオキシが挙げられ、前記置換基は置換基を有していてもよい各基において、1~4個、好ましくは1~3個、特に1~2個有していてもよい。

[0036] モノ若しくはジアルキルアミノ、モノ若しくはジアルキルカルバモイルにおける「アルキル」は、 C_{1-6} アルキルであり、ジアルキルの2つのアルキルは同一であっても異なってもよい。

[0037] モノアルキルアミノ基としては、メチルアミノ、エチルアミノ、 n -プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、 n -ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*tert*-ブチルアミノ、 n -ペンチルアミノ、イソペンチルアミノ、ヘキシルアミノなどの直鎖又は分岐を有する C_{1-6} アルキルアミノ基が挙げられる。

[0038] ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ n -プロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ n -ブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ*tert*-ブチルアミノ、ジ n -ペンチルアミノ、ジイソペンチルアミノ、ジヘキシルアミノなどの直鎖又は分岐を有するジ C_{1-6} アルキルアミノ基が挙げられる。

[0039] モノアルキルカルバモイル基としては、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、 n -プロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、 n -ブチルカルバモイル、イソブチルカルバモイル、*tert*-ブチルカルバモイル、 n -ペンチルカルバモイル、イソペンチルカルバモイル、ヘキシルカルバモイルなどの直鎖又は分岐を有する C_{1-6} アルキルカルバモイル基が挙げられる。

[0040] ジアルキルカルバモイル基としては、ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジ n -プロピルカルバモイル、ジイソプロピルカルバモイル、ジ n -ブチルカルバモイル、ジイソブチルカルバモイル、ジ*tert*-ブチルカルバモイル、ジ n -ペンチルカルバモイル、ジイソペンチルカルバモイル、ジヘキシルカルバモイルなどの直鎖又は分岐を有するジ C_{1-6} アルキルカルバ

モイル基が挙げられる。

- [0041] アリールオキシとしては、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、フルオレニルオキシ、アントリルオキシ、ビフェニリルオキシ、テトラヒドロナフチルオキシ、クロマニルオキシ、2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキサナフタレニルオキシ、インダニルオキシ及びフェナントリルオキシが挙げられる。
- [0042] アラルキルオキシの具体例としては、ベンジルオキシ、ナフチルメチルオキシ、フルオレニルメチルオキシ、アントリルメチルオキシ、ビフェニリルメチルオキシ、テトラヒドロナフチルメチルオキシ、クロマニルメチルオキシ、2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキサナフタレニルメチルオキシ、インダニルメチルオキシ及びフェナントリルメチルオキシ、フェネチルオキシ、ナフチルエチルオキシ、フルオレニルエチルオキシ、アントリルエチルオキシ、ビフェニリルエチルオキシ、テトラヒドロナフチルエチルオキシ、クロマニルエチルオキシ、2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキサナフタレニルエチルオキシ、インダニルエチルオキシ及びフェナントリルエチルオキシが挙げられる。
- [0043] アシルとしては、 C_{1-6} アルキルカルボニル、アリールカルボニルが挙げられる。
- [0044] C_{1-6} アルキルカルボニルとしては、メチルカルボニル、エチルカルボニル、*n*-プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、*n*-ブチルカルボニル、イソブチルカルボニル、*tert*-ブチルカルボニル、*n*-ペンチルカルボニル、イソペンチルカルボニル、ヘキシルカルボニルが挙げられる。
- [0045] アリールカルボニルとしては、フェニルカルボニル、ナフチルカルボニル、フルオレニルカルボニル、アントリルカルボニル、ビフェニリルカルボニル、テトラヒドロナフチルカルボニル、クロマニルカルボニル、2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキサナフタレニルカルボニル、インダニルカルボニル及びフェナントリルカルボニルが挙げられる。
- [0046] アシルオキシとしては、 C_{1-6} アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシが挙げられる。

- [0047] C₁₋₆アルキルカルボニルオキシとしては、メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、n-プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、n-ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、tert-ブチルカルボニルオキシ、n-ペンチルカルボニルオキシ、イソペンチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシが挙げられる。
- [0048] アリールカルボニルオキシとしては、フェニルカルボニルオキシ、ナフチルカルボニルオキシ、フルオレニルカルボニルオキシ、アントリルカルボニルオキシ、ビフェニリルカルボニルオキシ、テトラヒドロナフチルカルボニルオキシ、クロマニルカルボニルオキシ、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニルカルボニルオキシ、インダニルカルボニルオキシ及びフェナントリルカルボニルオキシが挙げられる。
- [0049] アシルアミノとしては、C₁₋₆アルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノが挙げられる。
- [0050] C₁₋₆アルキルカルボニルアミノとしては、メチルカルボニルアミノ、エチルカルボニルアミノ、n-プロピルカルボニルアミノ、イソプロピルカルボニルアミノ、n-ブチルカルボニルアミノ、イソブチルカルボニルアミノ、tert-ブチルカルボニルアミノ、n-ペンチルカルボニルアミノ、イソペンチルカルボニルアミノ、ヘキシルカルボニルアミノが挙げられる。
- [0051] アリールカルボニルアミノとしては、フェニルカルボニルアミノ、ナフチルカルボニルアミノ、フルオレニルカルボニルアミノ、アントリルカルボニルアミノ、ビフェニリルカルボニルアミノ、テトラヒドロナフチルカルボニルアミノ、クロマニルカルボニルアミノ、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニルカルボニルアミノ、インダニルカルボニルアミノ及びフェナントリルカルボニルアミノが挙げられる。
- [0052] C₁₋₆アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、イソペンチルオキシカルボニルが挙げられる。

[0053] アルキルチオ基は、直鎖状又は分枝鎖状のいずれでもよく。例えば、メチルチオ、エチルチオ、*n*-プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、イソブチルチオ、*tert*-ブチルチオ、*n*-ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ヘキシルチオなどのC₁₋₆アルキルチオ基が挙げられる。

[0054] 金属酸化物に担持したルテニウム触媒の製造方法

ルテニウムを担持している金属酸化物（複合酸化物）としては、一般的に機械的強度が高く、触媒として利用した際の触媒の摩耗や粉化等によるロス及び製品への混入等の不利を避けることができるという点、高活性を有する触媒調製が容易であるという点、使用後の触媒の焼成による再活性化が容易である点、高い熱的、化学的安定性を有する点、及び他の副生成物を産しない点等から、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、あるいはこれらの一方又は両方を含む複合酸化物が挙げられる。希土類金属酸化物としては、例えば、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、酸化イッテルビウム、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの金属酸化物は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。これらの金属酸化物の中で、入手可能性、価格、触媒活性等の観点から、酸化ジルコニウム、酸化セリウムあるいはこれらの一方又は両方を含む複合酸化物が好ましい。

[0055] また、前記の金属酸化物（希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウム）は、さらにその他の金属酸化物との複合酸化物であってもよい。ここで、「希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物」とは、希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムと他の金属酸化物との複合体を意味する。希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウム以外の他の金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅等が挙げられる。

[0056] 前記複合酸化物を用いる場合における、希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウム以外の金属酸化物の含有割合は触媒としての機能を発現できれば特に制限されるものではないが、例えば、複合酸化物中、50質量%以下

が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、特に5質量%以下である。

[0057] 前記金属酸化物又は複合酸化物は、その前駆体として、硝酸塩、オキシ硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩等の金属塩を用い、加水分解後に空气中で焼成させること、あるいは直接熱分解させることによって得られる。

[0058] 金属酸化物（複合酸化物）に担持されたルテニウムを製造する方法としては特に限定されるものではないが、例えば、後述のルテニウム前駆体を溶媒に溶解させ、その溶液中に前記金属酸化物（複合酸化物）を含浸させた後に焼成することによって得られる。

[0059] ルテニウム前駆体としては、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $[RuCl_2(CO)_3]_2$ 、テトラクロロビス(p-シメン)ニルテニウム($[RuCl_2(p-cymene)]_2$)、 $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)ルテニウム(0)錯体($Ru(cod)(cot)$)、トリアセチルアセトネートルテニウム、ヨウ化ルテニウム等が挙げられる。ルテニウム前駆体を溶解させる溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、クロロホルム等の塩素系溶媒等が挙げられる。

[0060] ルテニウム前駆体の溶液中に前記金属酸化物（複合酸化物）を含浸させた後の焼成温度としては、200~700℃程度が好ましく、300~500℃程度がより好ましい。

[0061] 金属酸化物に担持されたルテニウムにおける、ルテニウムの担持割合としては、0.005~20質量%程度あるいは0.01~20質量%程度が好ましく、0.1~5質量%程度がより好ましく、0.5~2質量%程度がさらに好ましい。ルテニウムの担持割合を0.005質量%程度以上に設定することで、反応に要する固体触媒の量を減らすことができ、触媒にかかるコストを低減することができる。また、ルテニウムの担持割合を20質量%以下に設定することで、触媒表面上に原子レベルで高分散したルテニウム種を形成することができる。

- [0062] 前記金属酸化物に担持したルテニウムは、アルデヒド化合物、必要に応じてさらに含酸素化合物を混合し、加熱する工程によって本発明のルテニウム触媒が製造される。
- [0063] アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、1,3,5-トリオキサン、2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリオキサン、パラホルムアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール、マロンアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等が挙げられる。これらの中で、後述の式(1a)～(1c)や式(2)で表される広範の基質に対して触媒活性を示すことができる点、少量の添加で機能を発揮する等の観点から、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、前記ホルムアルデヒドは、ホルマリン水(ホルムアルデヒド水溶液)として用いることができ、ホルマリン水として用いる場合の濃度としては、5～50質量%程度が好ましく、30～40質量%程度がより好ましい。
- [0064] アルデヒド化合物の使用量としては、金属酸化物に担持したルテニウム1質量部に対して、0.01～1000質量部程度、好ましくは0.05～500質量部程度、より好ましくは0.1～100質量部程度、さらに好ましくは10～50質量部程度、特に好ましくは20～30質量部程度である。アルデヒド化合物の含有量を、0.01質量部以上に設定することで、安定して高い触媒活性を有するルテニウム触媒を確実に製造できる点から好ましく、また、1000質量部以下に設定することで、金属溶出を抑制することができる点、アルデヒド化合物の使用量を削減できる点等から好ましい。アルデヒド化合物は、液体状で反応に使用してもよく、反応系中に気体状で供給してもよい。
- [0065] 含酸素化合物としては、水、ケトン類、芳香族アルデヒド類、アルコール類、フェノール類、及びエーテル類が挙げられる。
- [0066] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン、アセチルアセトンのような脂肪族ジケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、テトラロンなどの芳香族ケトンが挙げられ、芳香族ケトンが好ましい。

- [0067] 芳香族アルデヒド類としては、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒドが挙げられる。
- [0068] アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなどの低級アルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトールなどの芳香環を有するアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテルなどの炭素数2~4のアルキレングリコールの炭素数1~4のモノアルキルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどのアルキレングリコールが挙げられる。
- [0069] フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ナフトールなどが挙げられる。
- [0070] エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどが挙げられる。含酸素化合物として、2-メトキシエタノールが特に好ましい。
- [0071] 含酸素化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。
- [0072] 水以外の含酸素化合物の使用量としては、金属酸化物に担持したルテニウム1質量部に対して、0.001~1000質量部程度、好ましくは0.05~100質量部程度、より好ましくは0.1~10質量部程度、特に好ましくは0.5~5質量部程度である。
- [0073] 含酸素化合物が水の場合、水は溶媒としても使用できるので、下限は、0.001質量部程度、0.05質量部程度、0.1質量部程度、或いは0.5質量部程度であり、水以外の含酸素化合物と同じであるが、水の使用量の上限は溶媒として使用する場合に上限はなく、金属酸化物に担持したルテニ

ウム1質量部に対して、1000質量部を超えて使用してもよい。

[0074] 金属酸化物に担持したルテニウム、アルデヒド化合物、必要に応じて使用する含酸素化合物を混合した後、必要に応じて加熱を行う。加熱しない場合には、その分長時間反応させることで、本発明の触媒を得ることができる。反応温度は室温以上が好ましく、より好ましくは40～200℃程度、さらに好ましくは80～170℃程度、特に好ましくは120～150℃程度である。反応温度が40℃以上であれば、触媒の前処理に要する時間を短縮することができる。また、反応温度を200℃以下に設定することで、比較的沸点の低い成分のロスを抑制し、前処理に必要な添加剤（アルデヒド化合物、含酸素化合物など）の量を減らすことができる。このような温度で反応を行うことで、高活性なルテニウム触媒を得ることができる。反応時間は30分から48時間程度、好ましくは1～24時間程度である。

[0075] 金属酸化物に担持したルテニウム、アルデヒド化合物、及び含酸素化合物の混合及び上記反応温度での反応工程は、空気中で行うことも可能であるが、不活性ガス雰囲気下で行われてもよい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等が挙げられる。

[0076] 上記の温度で反応を行った後、揮発成分（アルデヒド化合物、含酸素化合物）を留去すること、あるいは液体成分を濾過等により除くことで、ルテニウム触媒が製造される。揮発成分を留去する方法、濾過により液体成分を除去する方法としては、公知の方法を用いることができる。

[0077] 上記の製造された金属酸化物に担持したルテニウム触媒は、式（I）又は式（II）の化合物を製造後、必要に応じて洗浄後に分離、回収を行い、再生することなく次の反応に使用することができる。

[0078] 洗浄に用いられる洗浄剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、THF、ジエチルエーテル、メタノール、エタノール、水、ヘキサン、石油エーテルあるいはこれらの混合物等が挙げられる。

[0079] 好ましい1つの実施形態において、本発明のルテニウム触媒は、ルテニウム表面にHとCOが配位した構造を有する。ルテニウム表面にHとCOが配

位したことは、1900～2100cm⁻¹の赤外吸収スペクトルにより確認できる。

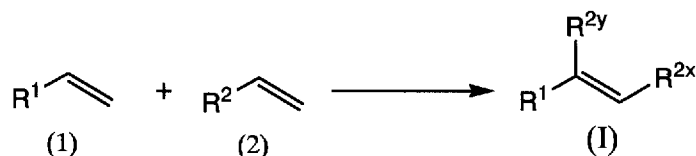
[0080] 式(1)又は式(11)の化合物の製造方法

本発明は、上記製造方法により得られたルテニウム触媒の存在下で、化合物(1)と化合物(2)を反応させる工程を含む化合物(1)の製造方法、化合物(1)と化合物(3)を反応させる工程を含む化合物(11)の製造方法にも関する。

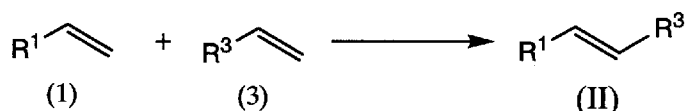
[0081] 化合物(1)の製造方法をScheme 1に示し、化合物(II)の製造方法をScheme 2に示す。

[0082] [化3]

Scheme 1



Scheme 2



[0083] (式中、R¹、R²、R³、R^{2x}及びR^{2y}は、前記に定義されるとおりである)

Scheme 1, 2に示される本発明の製造方法において、反応系中に水が少量含まれていても、反応が進行し、式(1)若しくは式(11)の化合物を製造することができる。また、反応は、空気中で行ってもよく、不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等が挙げられる。

[0084] また、本発明は、有機溶媒の存在下または無溶媒下で式(1)または式(11)の化合物を製造してもよい。

[0085] 有機溶媒の存在下で式(1)または式(11)の化合物を製造する場合、有機溶媒としては、メシチレン、キシレン、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、n-オクタン、n-デカン等の無極性溶媒；N-メチル-2-ピロリドン

(以下、NMPともいう)、N,N-ジメチルホルムアミド、THF、ジオキサン、塩化メチレン等の極性溶媒が挙げられるが、これらの中で、式(1)または式(11)の化合物の収率が向上するという点において、無極性溶媒であることが好ましく、具体的には、トルエン、メシチレン等が特に好ましい。

[0086] 式(1)または式(11)の化合物の製造方法において、反応温度は、40~200℃程度であることが好ましく、80~150℃程度であることがより好ましい。反応時間は、30分から48時間程度、好ましくは1~24時間程度である。

[0087] 式(1)の化合物の製造法は、化合物(1)1モルに対し、化合物(2)を0.5モル~2モル程度、好ましくは0.8モル~1.2モル程度使用する。化合物(1)と化合物(2)は同一の化合物であっても異なる化合物であってもよい。

[0088] 化合物(1)と化合物(2)を反応させると、1,1-ジシリル化合物とトランスジシリル化合物の混合物が生成する。これらは、混合物として単離してもよく、2つの異性体をカラムクロマトグラフィー、再結晶、分取用液体クロマトグラフィーなどの任意の精製方法で1,1-ジシリル化合物、トランスジシリル化合物を分離精製してもよい。

[0089] 式(11)の化合物の製造法は、化合物(1)1モルに対し、化合物(3)を0.5モル~2モル程度、好ましくは0.8モル~1.2モル程度使用する。

[0090] Scheme 1、Scheme 2の反応は、添加剤の存在下に行うのが好ましい。添加剤としては、水、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類及びエーテル類が挙げられる。ケトン類としては、アセトフェノン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、ベンゾフェノン、 α -テトラロン、 β -テトラロン、プロピオフェノン、などが挙げられ、アルデヒド類としては、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ホルムアルデヒド、グリオキサールなどが挙げられ、

アルコール類としては、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノール、ジフェニルメタノールなどが挙げられる。エーテル類としては、ジベンジルエーテル、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、プロピルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0091] 本発明で用いられるルテニウム触媒は、金属酸化物に担持された不均一系の触媒であるため、本発明の製造方法は、固相-液相プロセスにおいて行われる。そのため、例えば、本発明の金属酸化物に担持されたルテニウム触媒をカラム等に詰め、出発物質等を流して、化合物(3)を得るといった連続的に反応を行う方法や、溶液中に分散させて反応後にろ過や傾斜法によって触媒と生成物を分離する方法等に応用することが可能である。

[0092] また、本発明の製造方法によって製造される式(1)または式(11)の化合物は、有機ケイ素ポリマー原料として有用である。均一系触媒を用いる現行プロセスでは、生成物からの触媒成分の除去段階の環境・エネルギー負荷が大きい。これに対して、本願発明の不均一系触媒を用いた製造方法によると、触媒成分の除去にかかるコストを低減することが可能となり、再生工程が不要であり、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物の使用が必要とされないため、有用な活用が期待できる。

実施例

[0093] 以下に参考例、実施例および試験例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

[0094] 実施例 1

1. 実験

1. 1) 触媒調製

(Ru/CeO₂の調製) トリアセチルアセトネートルテニウム(アルドリッチ社製)を2質量%の担持量となるようにテトラヒドロフラン(THF)約10mLに溶かし、非特許文献(H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, ChemCatChem 2010, 2, 1223-1225)及び特開2010-18488号公

報に記載の方法で調製した酸化セリウム 1.0 g を加えて室温で含浸し、蒸発乾固させ、空气中で 400°C にて 30 分焼成し、酸化セリウムに担持したルテニウム (Ru/CeO_2) を得た。その他の担持触媒 (Ru/ZrO_2 、 Ru/SiO_2 、 Ru/TiO_2 、 Ru/Al_2O_3 、 Pd/CeO_2 、 Ir/CeO_2) も同様の方法で合成した。

[0095] (開発触媒及び比較触媒の調製)

上記で調製した Ru/CeO_2 を 125 mg (Ru として 0.025 mmol 含有)、37%ホルマリン 0.25 mL、及び溶媒として 2-メトキシエタノール 1.0 mL を 20 mL の Pyrex (登録商標) 製反応容器に加え、アルゴンガス雰囲気下、ホットプレート上で 140°C で 1 時間加熱攪拌した。室温まで放冷した後、減圧下で溶媒を溜去し、続けて一晩減圧乾燥させ、 Ru/CeO_2-A を得た。 Ru/ZrO_2-A 、 Ru/SiO_2-A 、 Ru/TiO_2-A 、 Ru/Al_2O_3-A 、 Pd/CeO_2-A 及び Ir/CeO_2-A で表されるその他の担持触媒も同様の方法で得た。

[0096] 本発明の触媒 (開発触媒) は、 Ru/CeO_2-A 、 Ru/ZrO_2-A であり、比較対象の触媒 (比較触媒) は、 Ru/CeO_2 、 Ru/SiO_2-A 、 Ru/TiO_2-A 、 Ru/Al_2O_3-A 、 Pd/CeO_2-A 及び Ir/CeO_2-A である。

[0097] 1. 2) 触媒の検討

磁気回転子を入れた 20 mL の Pyrex (登録商標) 製反応容器に、 Ru/CeO_2-A (Ru として 0.025 mmol) を加え、アルゴン置換後、添加剤としてアセトフェノンを 0.78 mmol、ジメチルフェニルビニルシラン (1a) を 3.0 mmol、及び溶媒としてトルエンを 1.0 mL 加え、アルゴン雰囲気下、還流冷却装置を備えた 140°C に保ったホットプレート上で 3 時間反応を行い、エチレンと、ビスシリルエテンを合成した。なお、反応容器にアルゴンを充填したゴムバルーンを装着させた。得られた化合物の定性、及び定量は、NMR (日本電子 (株) 製の EX-400)、GC-MS ((株) 島津製作所製の Parvum 2) 及び GC ((株) 島津製

作所製のGC14APF)を用いて測定した。

[0098] 触媒、添加剤、反応温度を表1に示すように変更し、同様の方法でシリルカップリング反応を行った。

[0099] 2. 結果と考察

表1に様々な触媒を用いて化合物1a(化合物(1)と化合物(2)が同じ場合)のシリルカップリング反応を行った結果を示した。

[0100] 従来法Ru/CeO₂触媒のみでは18時間と長時間反応を行っても、目的生成物はほとんど得られなかった。反応系に水を加えても反応は進行しなかった。

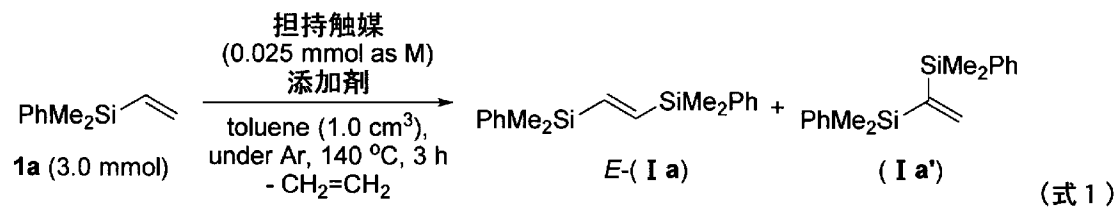
[0101] 一方、Ru/CeO₂-A触媒を用いると反応が進行し、ビスシリルエテンが、位置異性体の混合物(ほぼ1:1)として収率23%で得られた。さらに、触媒量のアセトフェノン、ベンゾフェノン、1'-アセトナフトン、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、あるいは水を加えることで、収率は大きく向上した。例えば、水を0.1mL加えた場合の生成物収率は72%であり、2aと2a'の比はほぼ1:1であった。一方、アセトフェノン0.78mmolを加えた場合の生成物収率は90%に達したが、2aと2a'の比は71:29となり、なにも加えない場合、あるいは水を加えた場合とは大きく異なった。これは、アセトフェノンが配位したルテニウム活性種が触媒として機能している可能性を示唆する。アセトフェノンを加えた場合についてルテニウム触媒の量を0.0050mmolまで減らして反応を試みたところ、85%と高い収率で目的生成物が得られ、本触媒がこれまで報告された錯体触媒を大きく上回る活性を有することが判明した(entry 5)。なお、本反応をアルゴン雰囲気に替えて空気雰囲気下で行ったところ、反応が円滑に進行し、目的生成物が80%の総収率で得られた。

[0102] 溶媒としては、トルエンに加えて、メシチレン、DMA(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、水、および2-メトキシエタノールが適用できることを確認している。

[0103] Ru/ZrO₂-A触媒も同様に優れた活性を示した。一方、シリカや酸化

チタン、酸化マグネシウム等に担持し、ホルマリンで処理した触媒は、アセトフェノン共存下でも本反応にほとんど活性を示さず、パラジウム、イリジウムを担持し、ホルマリンで処理した触媒も同様に全く活性を示さなかった。

[0104] [化4]



[0105] 1. 触媒の影響^a

[0106]

[表1]

Entry	Catalyst	反応温度 (°C)	添加剤	1a + 1a' 総収率 (%) ^b
1	従来法 Ru/CeO ₂ *	140	なし	1 ^c
2	従来法 Ru/CeO ₂ *	140	水 (0.1 mL)	Trace
3	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	なし	23
4	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	120	なし	13
5	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	90
6	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	120	アセトフェノン (0.78 mmol)	98
7	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A ^d	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	84
8	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A ^e	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	80
9	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	ベンゾフェノン (0.78 mmol)	73
10	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	120	1'-アセトナフトン (0.78 mmol)	93
11	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	120	1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール (0.78 mmol)	97
12	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	120	ベンジルアルコール	35
13	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	α-テトラロン (0.78 mmol)	20
14	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	α-テトラロン (0.78 mmol)+水 (0.1 mL)	79
15	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	水 (0.1 mL)	72
16	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	なし ^f	40
17	開発触媒: Ru/CeO ₂ -A	140	なし ^g	11
18	開発触媒: Ru/ZrO ₂ -A	140	なし	7
19	開発触媒: Ru/ZrO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	87
20	開発触媒: Ru/ZrO ₂ -A	140	α-テトラロン (0.78 mmol)	16
21	開発触媒: Ru/ZrO ₂ -A	140	α-テトラロン (0.78 mmol)+水 (0.1 mL)	98
22	比較触媒: Ru/SiO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	Trace
23	比較触媒: Ru/TiO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	Trace
24	比較触媒: Ru/Al ₂ O ₃ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	0
25	比較触媒: Pd/CeO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	0
26	比較触媒: Ir/CeO ₂ -A	140	アセトフェノン (0.78 mmol)	0

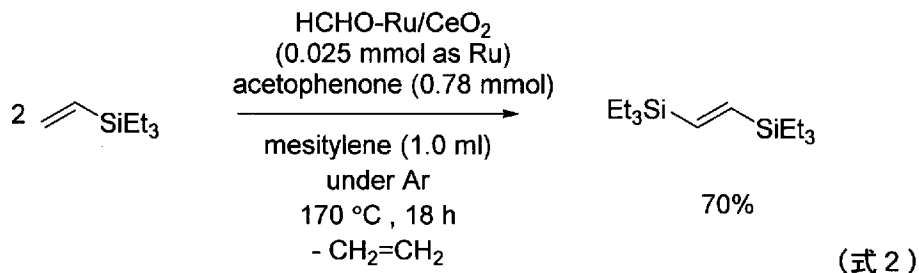
^a 反応条件: 1a 3.0 mmol, トルエン (溶媒) 1.0 mL, Ru 量 (Ru 金属として) 0.025 mmol, 反応時間 3 時間, Ar 雰囲気下. ^b GLC で決定. ^c 反応時間 18 時間. ^d 空気雰囲気下での反応. ^e Ru 量 (Ru 金属として) 0.0050 mmol. ^f 溶媒としてトルエンに替えて水 (1.0 mL) を使用. ^g 溶媒としてトルエンに替えて 2-メトキシエタノール (1.0 mL) を使用. *特願 2009-035313 に記載された触媒

[0107] 触媒としてRu/CeO₂-Aを使用し、添加剤を3-ペンタノン、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ジベンジルエーテルなどを用いても同様に目的物が得られる。

[0108] ビニルシランとしては、1aに加えて、トリエチルビニルシラン(1b)等が適用可能であり、目的の二量体が高収率で得られた(式2)。

[0109]

[化5]



[0110] 生成したE-1, 2-ビス(トリエチルシリル)エテンを $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ で分析した。結果を図1および図2に示した。

[0111] また、1回目の反応後にRu/ZrO₂-A触媒を遠心分離し、ジエチルエーテルで4回洗浄した。これを80 °Cで一晩乾燥させた後、空气中10 °C/minで昇温、400 °Cで30 min焼成した触媒を用いて再度本反応を試みたところ、おおむね活性は維持されており、再生利用が可能であった(図3)。

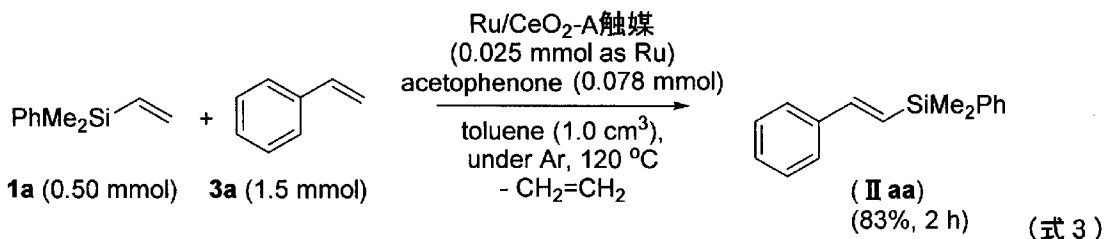
[0112] 一方、Ru/ZrO₂-A触媒を用いたアセトフェノン共存下の1 aの反応について、回収後の触媒を遠心分離し、ジエチルエーテルで4回洗浄した後に、焼成せずに再度HCHO処理して使用したところ、初回と同様に高収率を示した(初回収率87%、再利用時収率90%)。さらに、回収後のRu/ZrO₂-A触媒を遠心分離し、ジエチルエーテルで4回洗浄した後に、焼成処理もHCHO処理も施さずに再利用した場合も、高収率で目的化合物が得られ(初回収率83%、再利用時収率76%)、本触媒は活性低下を伴うことなく容易に再利用可能であることは確認された。

[0113] なお、Ru/ZrO₂-A触媒を用いたアセトフェノン共存下の1 aの反応について、反応後の溶液をICP発光分析で分析したところ、ルテニウム種の溶出は、触媒中のルテニウム種の0.2%と、極めて少量にとどまることが判明した。

[0114] さらにこれらの開発触媒は、1 aとスチレン類とのクロスカップリング反応に対しても優れた活性を示し、目的とするE-体のシリルスチレン誘導体(11 a a)が、単一の生成物として得られた(式3)。

[0115]

[化6]

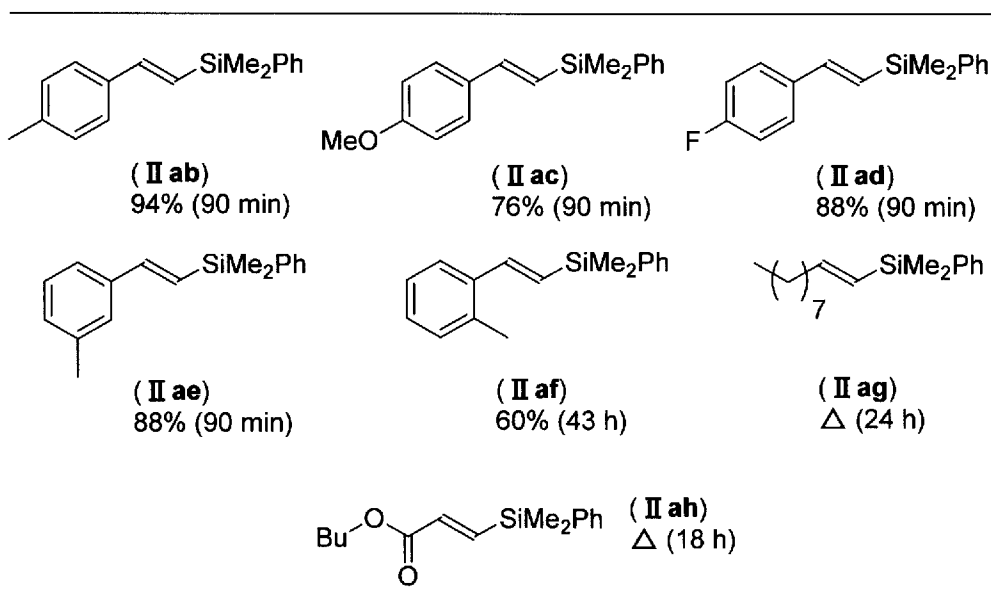


[0116] 種々のスチレン誘導体およびアルケンを用いて、ジメチルビニルフェニルシランとのクロスカップリング反応における基質適応範囲を検討した結果を表2に示す。

[0117] ここに示したスチレン誘導体およびアルケンとの反応は、これらの構造や置換基に関係なく反応温度120 °Cで円滑に反応が進行した。なお、一部の生成物については現時点では正確な定量には至っていないが(Δ)、GC-M S測定の結果から、中程度から良好な収率で目的生成物が生成していると思積もられた。このように多種多様なアルケンが適用可能であることが示された。

[0118] [表2]

表2 アルケンの影響 (反応時間以外の条件は式3と同様)



[0119] Ru/CeO₂-A触媒、Ru/ZrO₂-A触媒を拡散反射赤外分光やX線吸収微細構造分析によって解析した。図4に各触媒の拡散反射法による赤

外吸収スペクトルを示した。なお、比較のためRu/CeO₂触媒、およびRu/Al₂O₃-A触媒のスペクトルを併せて示した。解析の結果、酸化セリウムあるいは酸化ジルコニウム担持触媒においては、前処理過程でヒドリドおよびカルボニルが配位した高分散ルテニウム種が形成されていることが確認され、これが活性種であると推察される。なお、アルミナ等の他の酸化物に担持した触媒上にはこうしたルテニウム種は生成せず、酸化セリウムあるいは酸化ジルコニウム担体がこうした活性種の構築に寄与していると考えられる。

[0120] 本発明の製造方法で得られる触媒は、空気雰囲気下、あるいは水溶媒中でも触媒機能を発揮し、ホスフィン等の有害物質の添加が不要であり、活性を失うことなく繰り返し再利用が可能であることから、この触媒の使用によって、従来の錯体触媒、および本発明者らが既に報告した担持ロジウム触媒が有する、ジシリルアルケン類、およびモノシリルアルケン類の製造上の諸問題が解決される。

産業上の利用可能性

[0121] 有機ケイ素ポリマー原料、有機無機複合多孔質材料原料、医薬品原料、農薬原料、液晶材料、電子材料等の効率的かつ低環境負荷型製造方法として活用されているが、均一系触媒を用いる現行プロセスでは、生成物からの触媒成分の除去段階の環境・エネルギー負荷が大きい。特に医療用ポリマー原料として用いる場合にはポリマー内に取り込まれた重金属種の除去が極めて困難であり、金属種の生成物への混入を最小化できる本発明の将来的な活用が期待できる。

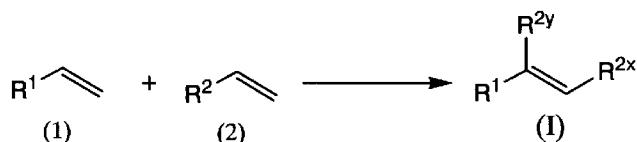
請求の範囲

- [請求項1] 希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、並びに希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物に担持したルテニウムをアルデヒド化合物の存在下に処理することを特徴とする、ルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項2] アルデヒド化合物がホルムアルデヒド、1,3,5-トリオキサン、パラホルムアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール、マロンアルデヒド、アセトアルデヒド、2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリオキサン及びプロピオンアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項3] アルデヒド化合物がホルムアルデヒドである請求項1に記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記処理をアルデヒド化合物、並びに、水、ケトン類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる含酸素化合物の存在下に行う、請求項1～3のいずれか1項に記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項5] 含酸素化合物が水、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及び芳香族ケトンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項6] 前記処理を40～200℃の温度で行う、請求項1～5のいずれかに記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項7] ルテニウムを担持する金属酸化物が、酸化セリウム又は酸化ジルコニウムである、請求項1～6のいずれかに記載のルテニウム触媒の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかの製造方法によって得られるルテニウム触媒。
- [請求項9] 希土類金属酸化物、酸化ジルコニウム、並びに希土類金属酸化物及び／又は酸化ジルコニウムを含む複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物にルテニウムを担持したルテニウム触媒で

あって、H及びC Oがルテニウムに配位した構造を有する、ルテニウム触媒。

[請求項10] 請求項8又は9に記載のルテニウム触媒の存在下で、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)を反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるビスシリルエテンの製造方法：

[化1]



(式中、R¹はR^{1a}R^{1b}R^{1c}Si基を示し、R²はR^{2a}R^{2b}R^{2c}Si基を示す。R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}は、各々独立してアルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子を示す。R¹とR²は同一であっても異なってもよい。

R^{2x}とR^{2y}は、一方が水素原子で、他方がR²を表す。

一般式(I)の化合物は、R^{2x}が水素原子で、R^{2y}がR²を表す1,1-ジシリル化合物、R^{2x}がR²で、R^{2y}が水素原子を表すトランスジシリル化合物、あるいは1,1-ジシリル化合物とトランスジシリル化合物の混合物である。)

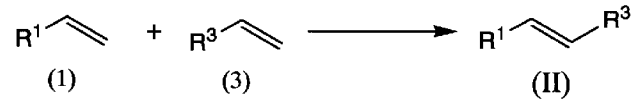
[請求項11] 反応を水、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる添加剤の存在下に行う、請求項10に記載のビスシリルエテンの製造方法。

[請求項12] 前記添加剤が、水、アセトフェノン、1'-アセトナフトン、ベンゾフェノン、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、α-テトラロン、3-ペンタノン、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ジベンジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項11に記載のビスシリルエテンの製造方法。

[請求項13] 請求項8又は9に記載のルテニウム触媒の存在下で、シラン化合物(

1) と不飽和化合物 (3) を反応させることを特徴とする、一般式 (II) で表されるシラン化合物の製造方法：

[化2]



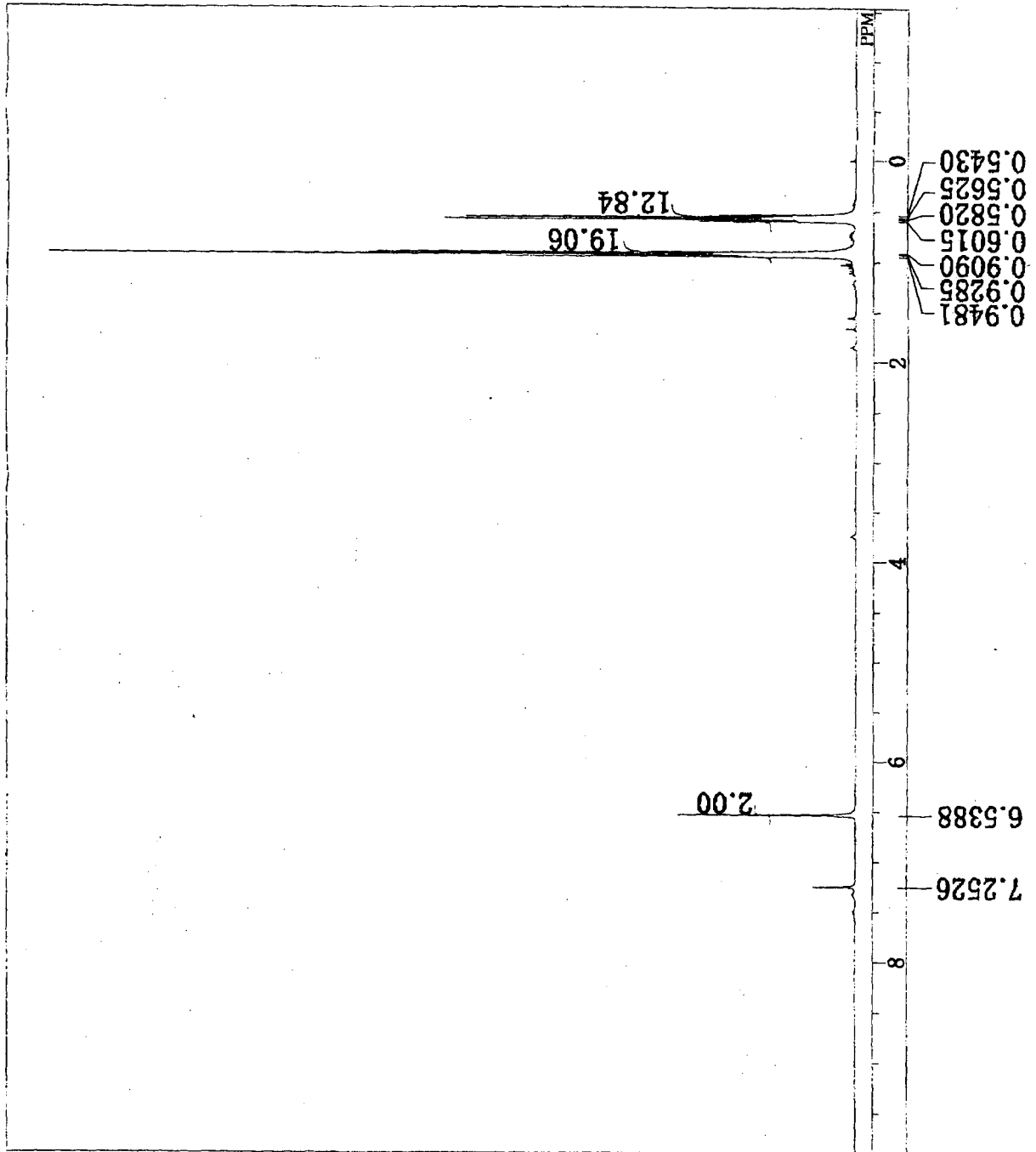
(式中、 R^1 は R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 Si 基を示し、 R^3 はアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。)

R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} は、各々独立してアルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子を示す。)

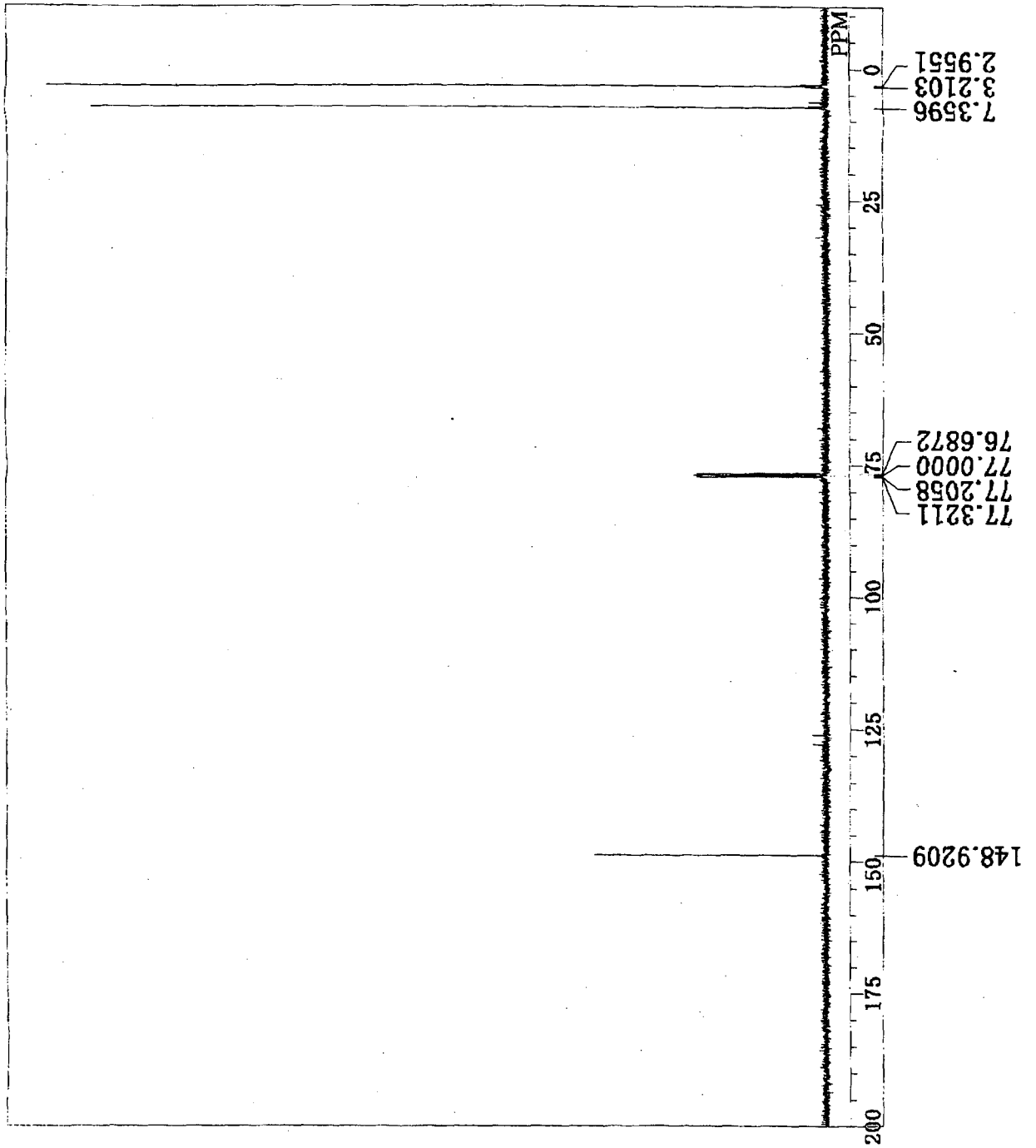
[請求項14] 反応を水、ケトン類、アルデヒド類、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる添加剤の存在下に行う、請求項13に記載のシラン化合物の製造方法。

[請求項15] 前記添加剤が、水、アセトフェノン、1'-アセトナフトン、ベンゾフェノン、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、ベンジルアルコール、 α -テトラロン、3-ペンタノン、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ジベンジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項14に記載のシラン化合物の製造方法。

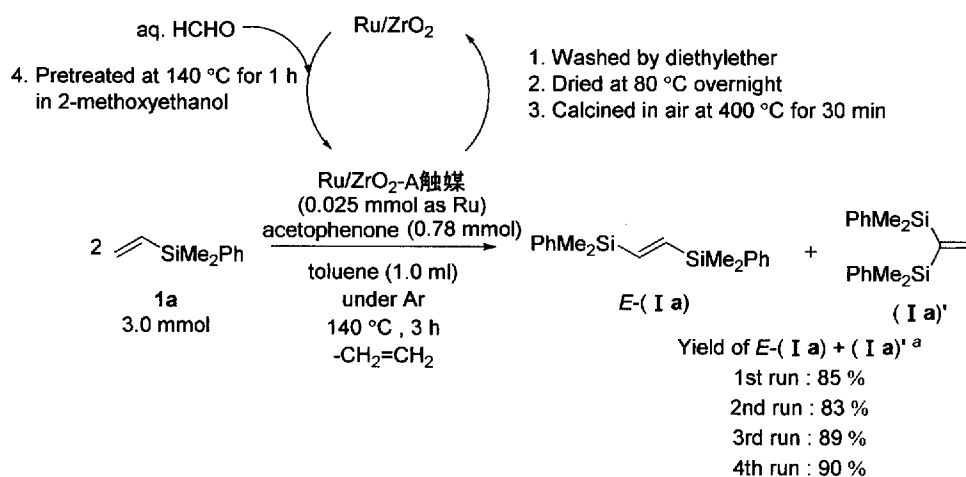
[図 1]



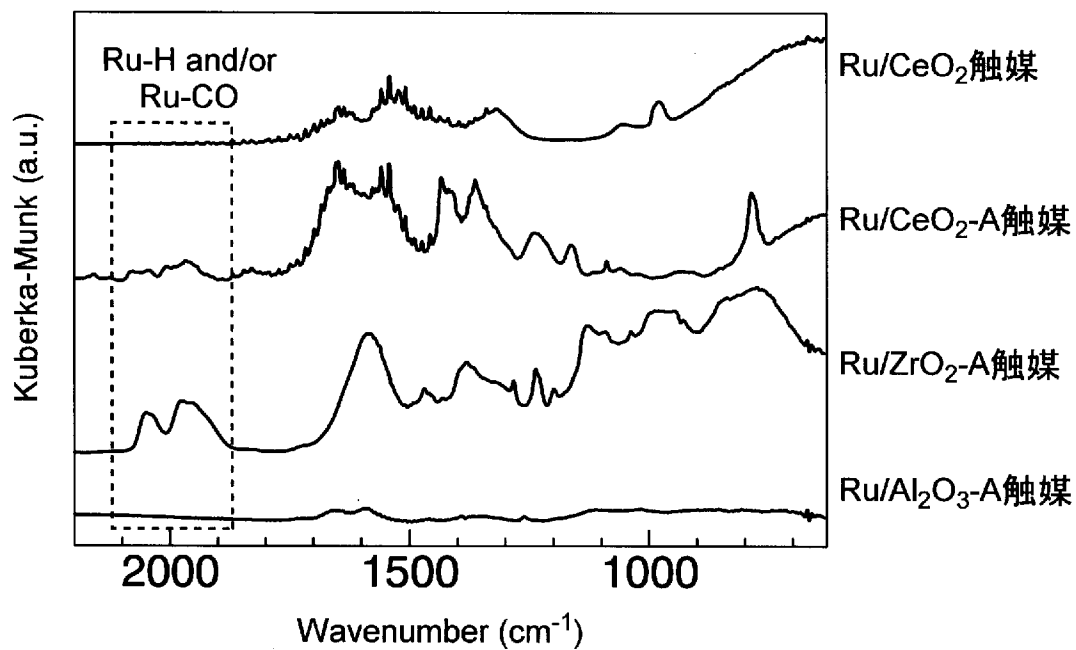
[図 2]



[圖3]



[圖4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J23/63(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/12(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</i> 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) <i>B01J23/63, B01J23/46, B01J37/02, C07F7/08, C07F7/12, C07B61/00</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2014</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2014</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2014</i></td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)</i>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>							
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X A	Masahiro NAGAO et al., "Ru/CeO ₂ o Katsuyo shita Hokozoku C-H Ketsugo no Alkene eno Shokubaiteki Fukahanno", 92nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2012) Koen Yokoshu II, 2012, page 447, 2nd paragraph	1-9 10-15								
X A	SHIMURA, S. et al., Highly Selective Linear Dimerization of Styrenes by Ceria-Supported Ruthenium Catalysts, ChemCatChem, 2012, Vol. 4, p. 2062-2067, Table 1, Entry 7, 8, 10, 11	1-9 10-15								
X A	JP 2007-197422 A (Kao Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), paragraphs [0019] to [0022] & US 2010/0274056 A1 & EP 1968931 A2 & WO 2007/077903 A2	1-9 10-15								
<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 21 April, 2014 (21.04.14)		Date of mailing of the international search report 28 April, 2014 (28.04.14)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-189313 A (Kyoto University), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0099], [0100] (Family: none)	8
X	JP 2010-184881 A (Kyoto University), 26 August 2010 (26.08.2010), paragraphs [0097], [0109] (Family: none)	8
P,X	WO 2013/115378 A1 (Kyoto University), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1 to 8 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054741

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: Masahiro NAGAO et al., "Ru/CeO₂ o Katsuyo shita Hokozoku C-H Ketsugo no Alkene eno Shokubaiteki Fukahanno", 92nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2012) Koen Yokoshu II, 2012, page 447

Document 2: SHIMURA, S. et al., Highly Selective Linear Dimerization of Styrenes by Ceria-Supported Ruthenium Catalysts, ChemCatChem, 2012, Vol. 4, p. 2062-2067

Document 3: JP 2007-197422 A (Kao Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007)

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the documents 1-3, and does not have a special technical feature.
(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054741

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, the inventions of claims 1-15 do not comply with the requirement of unity of invention.

Meanwhile, the inventions of claims 1-8, and the parts of claims 10-15 which refer to claim 1, i.e., the parts referring to claim 8 are relevant to a main invention group.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/12(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. B01J23/63, B01J23/46, B01J37/02, C07F7/08, C07F7/12, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 A	長尾将弘他, Ru/CeO ₂ を活用した芳香族 C-H 結合のアルケンへの触媒的付加反応, 日本化学会第 92 春季年会(2012) 講演予稿集II, 2012, p. 447, 第2段落	1-9 10-15
X A	SHIMURA, S. et al., Highly Selective Linear Dimerization of Styrenes by Ceria-Supported Ruthenium Catalysts, ChemCatChem, 2012, Vol. 4, p. 2062-2067, Table 1 の Entry 7, 8, 10, 11	1-9 10-15
<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、一般的な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 21.04.2014	国際調査報告の発送日 28.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3129

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-197422 A (花王株式会社) 2007.08.09, 【0019】-【0022】 & US 2010/0274056 A1 & EP 1968931 A2 & WO 2007/077903 A2	1-9 10-15
X	JP 2010-189313 A (国立大学法人京都大学) 2010.09.02, 【0099】, 【01 00】 (ファミリーなし)	8
X	JP 2010-184881 A (国立大学法人京都大学) 2010.08.26, 【0097】, 【01 09】 (ファミリーなし)	8
P, X	WO 2013/115378 A1 (国立大学法人京都大学) 2013.08.08, 請求項1- 8 (ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1:長尾将弘他, Ru/CeO₂を活用した芳香族C-H結合のアルケンへの触媒的付加反応, 日本化学会第92春季年会(2012) 講演予稿集II, 2012, p. 447

文献2:SHIMURA, S. et al., Highly Selective Linear Dimerization of Styrenes by Ceria-Supported Ruthenium Catalysts, ChemCatChem, 2012, Vol. 4, p. 2062-2067

文献3:JP 2007-197422 A (花王株式会社) 2007.08.09

請求項1に係る発明は文献1~3より新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1~15に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1~8、及び請求項10~15のうち請求項1を引用する部分、すなわち請求項8を引用する部分に係る発明が主発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。