世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C07F 5/00, B01J 13/02 // C07C 225/16, 69/732, 69/738, 49/84, 33/30, 255/31, 255/42, 211/45, C07D 491/048, 263/26

A1

(11) 国際公開番号 WO99/41259

(43) 国際公開日 1999年8月19日(19.08.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00626

(22) 国際出願日 1999年2月12日(12.02.99)

(30) 優先権データ
特願平10/31880 1998年2月13日(13.02.98) JP

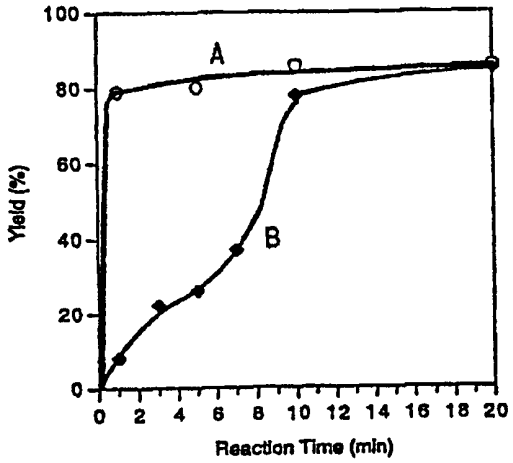
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP]
〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小林 修(KOBAYASHI, Shu)[JP/JP]
〒101-0064 東京都千代田区猿楽町1-6-6-702 Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio)
〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10
麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: MICROENCAPSULATED LEWIS ACID

(54)発明の名称 マイクロカプセル化ルイス酸



(57) Abstract

A microencapsulated Lewis acid characterized in that the Lewis acid has been supported through coordinate bonds on microcapsules of an organic polymer. The acid is a novel polymer-supported Lewis acid which exceeds the technical limit to conventional polymer-supported catalysts and eliminates the problems in Lewis acid catalysts, which are significantly industrially useful, concerning preparation of a reaction system, catalyst separation from a reaction product, and catalyst recovery.

(57)要約

この出願の発明は、従来のポリマー担持触媒の技術的限界を克服し、しかも工業的有用性の大きなルイス酸触媒について、反応系の調製や、反応生成物との分離とその回収にともなう問題点をも解決するため、これまでに知られていない新規なポリマー担持ルイス酸として、ルイス酸が有機ポリマーのマイクロカプセルに配位結合で担持されていることを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

マイクロカプセル化ルイス酸

技術分野

この出願の発明は、ルイス酸を高分子ゲルの網目構造の中に封じ込めたマイクロカプセル化ルイス酸に関するものである。このマイクロカプセル化ルイス酸は、ルイス酸がポリマーカプセルの表面や内部に固定化され、一定の空間内に閉じこめられた状態のもので、有機合成上触媒となるものである

背景技術

従来より、有機ポリマーに担持された触媒の開発が、有機合成にとって極めて重要な課題になっている。それと言うのも、有機ポリマーに担持された触媒は、その調製、反応生成物との分離等の点において経済性に優れ、工業的応用が期待されるからであり、反面では、これまでにもポリマー担持触媒のいくつかが報告されているが、その触媒活性は担持しないものに比べて低く、高い活性を持つ有機ポリマー担持の触媒を実現することは極めて困難であったからである。

一方、ルイス酸は、その特徴のある触媒活性と反応選択性の点で注目され、しかもより温和な条件下での触媒反応を可能とするものとして工業的にも極めて有用なものであることが知られている。しかし、水溶液中では分解したり

回収再利用が難しく、ポリマーに担持させた場合でも同様である。例えば、塩化アルミを架橋有機ポリマーに担持させた触媒は知られているが、当該触媒は1度目の使用後反応系から回収は容易なるも2度目以降の反応系からの回収が困難になり、再利用ができない。

このように、従来のルイス酸触媒においては、反応系の調製、反応生成物との分離、その回収と再利用等の点において必ずしも容易でなく、有機ポリマーに担持させた場合でも回収と再利用が難しく経済的にも満足できる状況にないという問題があった。

そこで、この出願の発明においては、従来のポリマー担持触媒の技術的限界を克服し、しかも工業的有用性の大きなルイス酸触媒について、反応系の調製や、反応生成物との分離とその回収にともなう問題点をも解決するものとして、これまでに知られていない新規なポリマー担持マイクロカプセル化ルイス酸を提供するとともに、このものからなる触媒を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願は、上記の課題を解決するために、第1の発明として、ルイス酸が有機ポリマーのマイクロカプセルに配位結合によって担持されていることを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸を提供する。

また、この出願は、前記第1の発明について、第2の発明として、粒子またはその集合体としてマイクロカプセル化ルイス酸を、第3の発明として、有機ポリマーが付加重

合により形成された実質的に非架橋のポリマーであるマイクロカプセル化ルイス酸を、第４の発明として、有機ポリマーが芳香族環を持つ実質的に非架橋のポリマーであるマイクロカプセル化ルイス酸を、第５の発明として、有機ポリマーがベンゼン環を持つ実質的に非架橋のポリマーであるマイクロカプセル化ルイス酸を、第６の発明として、有機ポリマーが芳香族環を側鎖に持つ実質的に非架橋のポリマーであるマイクロカプセル化ルイス酸を、第７の発明として、有機ポリマーがベンゼン環を側鎖に持つ実質的に非架橋のポリマーであるマイクロカプセル化ルイス酸を、第８の発明として、ルイス酸が希土類トリフルオロメタンスルホネートであるマイクロカプセル化ルイス酸を提供する。

そして、この出願は、第９の発明として、以上の第１～第８の発明のマイクロカプセル化ルイス酸からなることを特徴とするルイス酸触媒を提供する。

さらにまた、この出願は、第１０の発明として、ルイス酸をマイクロカプセル化法により有機ポリマーのマイクロカプセルの形成とともにマイクロカプセルに配位結合によって担持することを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸の製造方法を、第１１の発明として、マイクロカプセル化法が相分離法であるマイクロカプセル化ルイス酸の製造方法をも提供する。

本発明による有機ポリマーに配位結合によって担持されたマイクロカプセル化ルイス酸は、ルイス酸がカプセル表面に配置され、またカプセル内部の入り組んだ空間に閉じ

こめられ内包された担持状態でポリマー上に露出し、触媒として反応に関与する。

図面の簡単な説明

図１は、実施例１５の反応活性の比較を例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、以上のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

ポリマー担持のルイス酸については、これまでにもいくつかの例が報告されている（Neckers, D. C. et al, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 9284; Drago, R. S. et al, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 3311 ; Clark, J. H. et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2037他）。また、この出願の発明者らによっても報告されている(Kobayashi, S. et al, J. Org. Chem. 1996, 61, 2256 ; Kobayashi, S. et al, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 8977)。

しかしながら、これらのポリマー担持ルイス酸の触媒活性は、いずれも担持していない状態のルイス酸に比べて触媒活性が低いという問題があった。

また、特開平６－２９６８５５号公報に有機ポリマーのマイクロカプセルが記載されている。しかしながら、このマイクロカプセルは破裂性のもので、再利用できず、殻壁内にルイス酸を物理的に収納するものである。

これに対し、この出願の発明である前記のとおりの、ル

イス酸が有機ポリマーのマイクロカプセルに配位結合によって担持されている形態のマイクロカプセル化ルイス酸は、その製造、調製が容易で、しかも驚くべきことに高い触媒活性を示し、反応生成物からの分離回収と再利用が可能で、各種の有機合成反応に利用することができる。このマイクロカプセル化ルイス酸は、従来の有機ポリマー担持のものとは本質的に相違している。

有機ポリマーのマイクロカプセルは、これまでにも医薬品等の分野において知られているものであるが、ルイス酸をマイクロカプセル化したものやそれを触媒等へ利用することはこの発明により初めて提示されることになる。

この発明のマイクロカプセル化ルイス酸では、たとえば粒径が数μmからナノメートルオーダーの微粒子もしくはその集合体として提供可能とされる。ルイス酸は、マイクロカプセルの有機ポリマーに配位結合で担持されることになり、その担持の形態は、ルイス酸が粒子もしくはその集合体の表面へ配置され、カプセル内部の入り組んだ空間にも閉じこめられ内包された担持状態でポリマー上に露出して配置される。また、集合体においてルイス酸は、粒子同士の接触状態においても内包されたルイス酸が露出等の状態で見られ、これらの形態においてルイス酸として作用し、担持しないルイス酸の場合に比べてその作用は安定化し、さらにはより高い触媒活性等を示すことになる。

有機ポリマーについては、マイクロカプセル化が可能とされるものであれば架橋されたものでも非架橋のものでも使用できるが、実質的に非架橋のものが好ましく、さら望

ましくは付加重合により形成されたものが適当なものである。より具体的には、芳香族環、望ましくはベンゼン環を持つ実質的に非架橋のポリマー、例えば、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・ＭＭＡ共重合体が挙げられる。

ベンゼン環を持つ有機ポリマーのマイクロカプセルにルイス酸が配位結合によって担持されていることの特徴は、構造としては、ルイス酸とベンゼン環のπ電子との相互作用がより触媒的に有効に働くものとして考慮される。

実質的に非架橋のポリマーは、特に架橋剤を加えて架橋化反応を行ったものではないポリマーをいい、ポリマーの製造段階で少数の架橋構造が生成したものを排除するものではない。すなわち溶媒に不要なゲル状架橋高分子を実質的に含まないものが考慮される。

有機ポリマーが芳香族環を持つ場合には、その分子構造における芳香族環は、いわゆるポリマーの主鎖を形成するものでも、あるいは側鎖として存在するものであってもよい。なかでも、ルイス酸とベンゼン環のπ電子との配位結合による相互作用の観点からは、たとえば、ポリスチレンあるいはスチレンと他のモノマーとの共重合体やブロック重合体の場合、付加重合により形成されたものであってベンゼン環が側鎖として存在している有機ポリマーがより好ましいものとして挙げられる。

芳香族環を持つ有機ポリマーの分子構造は、芳香族環を持つものであればポリオレフィン構造、ポリエステル構造、ポリエーテル構造、ポリアミド構造等の各種の構造であっ

てよい。そして各種モノマーの共重合体であってもよい。その分子量についても特に制限はないが、一般的には、たとえば重量平均分子量として、１０，０００～２，０００，０００程度のものが使用できる。

ルイス酸のこれら有機ポリマーのマイクロカプセルへの担持については各種の方法によるものであってよく、簡便な方法としては、界面重合法、相分離法（コアセルベーション法）、界面沈殿法等が知られている。なかでも、この発明においては、相分離法（コアセルベーション法）が好ましい方法として適用される。

この発明のマイクロカプセル化ルイス酸を構成するルイス酸については、電子対受容体として定義されるものであって、このルイス酸は各種のものでよく、たとえばＡｌＣｌ３、ＢＦ３等周知のものも使用可能であるが、この発明においては、スカンジウム（Ｓｃ）、イットリウム（Ｙ）、ランタニド（Ｌｎ）系の希土類金属の有機金属化合物、例えば希土類トリフルオロメタンスルホネート、即ちスカンジウムトリフルオロメタンスルホネート（スカンジウムトリフレート）、イットリウムトリフレート、ランタニド（Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, HoEr, Tm, Yb, Lu）トリフレートが好ましいものとして例示される。なかでも、発明者らが見出した水相においても安定なスカンジウム（Ｓｃ）化合物が特に好ましいものとして例示され、その中で代表的なものがスカンジウムトリフレート（Scandium trifrate：Ｓｃ（ＯＴｆ）３）である。

ルイス酸の有機ポリマーマイクロカプセルへの担持量に

ついては特に限定はなく、ルイス酸並びに有機ポリマーの種類と、マイクロカプセル化ルイス酸の使用目的、用途に応じて選択することができる。たとえば一般的には、重量平均分子量１０，０００～２，０００，０００程度の前記ポリマーを用いる場合には、ルイス酸／有機ポリマー（重量比）は、１／１００以上、より望ましくは１／３以下１／５０以上を目安とすることができる。

この発明においては、以上のようなマイクロカプセル化ルイス酸は、各種有機合成反応のための触媒等として使用される。

触媒として回分（バッチ）反応方式、連続（フロー）反応方式のいずれの態様においても使用可能であって、たとえば、イミノアルドール反応、マンニッヒ型反応、アルドール反応、マイケル反応、フリーデルクラフツ反応等の各種の有機合成反応に使用される。そして、この発明の触媒は、その反応活性が高く、ルイス酸を担持することなく単独で使用する場合よりも高い反応収率（選択性）をもたらすことも認められ、反応後の回収により再使用する場合にも高い反応活性を示すという極めて顕著な作用が認められる。

もちろん、反応生成物からの分離による回収は、固体（粒子）としての回収が可能であって極めて容易である。

実施例

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明の実施の形態について説明するが、本発明はそれらに限定され

るものではない。

実施例１

この発明のマイクロカプセル化ルイス酸を以下の手順に調製した。相分離（コアセルベーション）マイクロカプセル化方法がこの手順において採用された。

まず、ポリスチレン（重量平均分子量２８０，０００）（１．０００ｇ）をシクロヘキサン（２０ｍｌ）に４０℃の温度において溶解し、次いで、得られた溶液にスカンジウムトリフレート（Ｓｃ（ＯＴｆ）３）（０．２００ｇ）を添加した。

分離混合液を同温度において１時間攪拌し、０℃までゆっくりと冷却した。相分離（コアセルベーション）が生じ、スカンジウムトリフレートはポリスチレンに覆われる状態となった。そこで、ヘキサン（３０ｍｌ）を添加し、マイクロカプセルの粒子壁部を硬化させた。

さらに１時間攪拌し、マイクロカプセル粒状物をアセトニトリルにより数回洗浄した。その後、５０℃において乾燥した。

以上のプロセスにおいて、０．０８ｇのスカンジウムトリフレートが回収されたことから、０．１２０ｇのスカンジウムトリフレートがマイクロカプセルに担持されたことが確認された。

このマイクロカプセル化ルイス酸の全重量は１．１６７ｇであった（アセトニトリル含有）。

次の表１のＩＲ（ＫＢｒ）吸収スペクトルが確認された。

表　1

The weight of the capsules was 1.167 g which contained acetonitrile. IR (KBr) 3062, 3030 (νCH), 1946, 1873, 1805 (δCH), 1601, 1493 (benzene rings). 1255 ($\nu_{as}SO_2$), 1029 (ν_sSO_2), 756 (νC-S), 696 (νS-O) cm^{-1}. Cf. $Sc(OTf)_3$: 1259 ($\nu_{as}SO_2$), 1032 (ν_sSO_2), 769 (νC-S), 647 (νS-O) cm^{-1}; polystylene: 3062, 3026 (νCH), 1944, 1873, 1803 (δCH), 1600, 1491 (benzene rings) cm^{-1}.

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）およびスカンジウムエネルギー分散Ｘ線（ＥＤＸ）マップによると、厳密な意味でのマイクロカプセル構造は特定できないものの、微小粒子が相互に密着した状態にあることと、スカンジウムトリフレートがポリマーマイクロカプセル表面に配置されていることが認められた。

実施例２

実施例１において調製した、マイクロカプセル化ルイス酸を触媒として、表２のとおりのイミノアルドール反応を行った。

反応は、０．１２０ｇのスカンジウムトリフレート含有のマイクロカプセル状粒状物：ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３を用い、アセトニトリル溶媒中において循環カラムによる連続法（フロー法）により、室温で３時間行った。

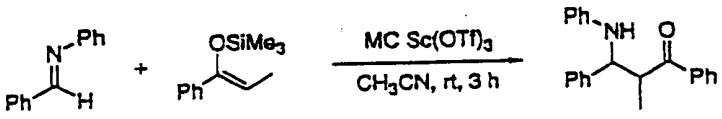
すなわち、前記ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３（１．１６７ｇ）を触媒とし、このものをカラム（１．６×１５ｃｍ）に装入、アセトニトリル（１０ｍｌ）を添加した。アルジミン（０．５０ｍｍｏｌ）とシリルエノレート（０．６０ｍｍｏｌ）のアセトニトリル（５ｍｌ）の混合物を加え、溶液を室温において３時間循環させた。

溶液を回収し、減圧濃縮した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフにより精製した。

触媒としてのマイクロカプセル化ルイス酸：ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３は回収して７度にわたり再利用した。

表２には反応の収率をも示した。

表　２



Use[a]	1	2	3	4	5	6	7
Yield/%	90	90	88	89	89	88	90

[a]Recevered catalyst was used successively (Use 2,3,4....)

極めて高い収率で反応生成物のアミノカルボニル化合物が合成されること、さらには触媒の再利用によっても収率が低下しないことが確認された。

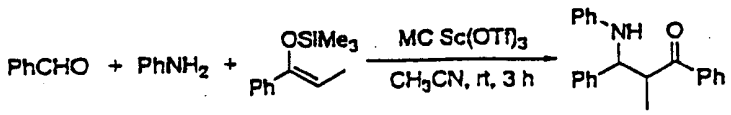
このことによって、この発明の触媒が全く予期することのできない極めて顕著な作用効果を奏することがわかる。

実施例３

実施例２と同様にして、次の表３のとおりの三成分原料系のマンニッヒ型反応を行った。

実施例２と同様に、表３に示したとおりの高い収率が得られ、しかも触媒の再利用によっても収率が低下しないことも確認された。

表　3



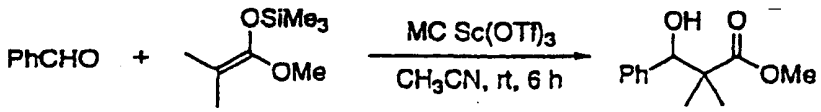
1st use, 90% yield; 2nd use, 96% yield; 3rd use, 93% yield

実施例４

実施例１により調製されたマイクロカプセル化ルイス酸：ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３を触媒として用い、回分方式により表４のとおりのアルドール反応を行った。反応時間は６時間とした。

表４に示したように、９０％以上の高い収率でヒドロキシカルボニル化合物が合成され、触媒の再利用時にも、たとえば３度目の使用時に収率９５％という、極めて高い水準が維持
されることが確認された。

表　4



1st use, 92% yield; 2nd use, 97% yield; 3rd use, 95% yield

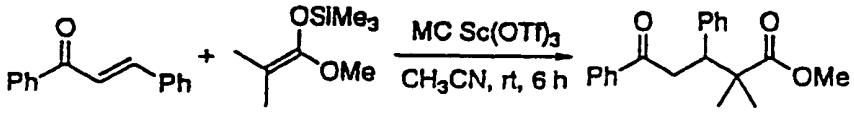
実施例５

実施例４と同様にして、表５のとおりのマイケル反応を回分（バッチ）方式により行った。

この発明のマイクロカプセル化ルイス酸触媒を用いるこ

とにより、表５に示したように、高い反応収率が、触媒の再利用によっても維持されることが確認された。

表　５



1st use, 92% yield; 2nd use, 97% yield; 3rd use, 95% yield

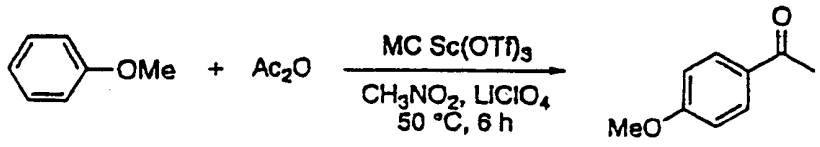
実施例６

実施例４と同様にしてフリーデルクラフツ　アシル化反応を表６のとおりに行った。

反応は、ニトロメタン中において、ＬｉＣｌＯ4の共存下に、５０℃の温度で６時間行った。

表６のように、３度目の触媒の再利用時にも８１％収率が得られ、高水準の収率が維持されることが確認された。

表　６



1st use, 76% yield; 2nd use, 76% yield; 3rd use, 81% yield

実施例７

実施例７に示したとおりの、アルデヒドのアリル化反応を行った。反応は、回分（バッチ）方式で、次の手順により行った。

すなわち、実施例１において調製した。スカンジウムト

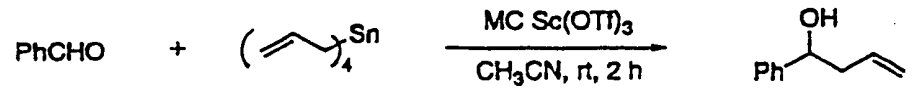
リフレート（０．１２０ｇ）含有のマイクロカプセル化ルイス酸：ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３（１．１６７ｇ）を触媒とし、このものに、アルデヒド（０．５０ｍｍｏｌ）とテトラアリル錫（０．３０ｍｍｏｌ）とのアセトニトリル（５ｍｌ）混合物を室温において混合した。

混合物を、同温度において２時間攪拌した。濾別後、濾液を減圧濃縮し、粗生成物をシリカゲルクロマトグラフにより精製した。

回収した触媒は３度にわたり再使用した。

表７には反応の収率を示した。

表　7



Use[a]	Yield/%
1	92
2	91
3	90

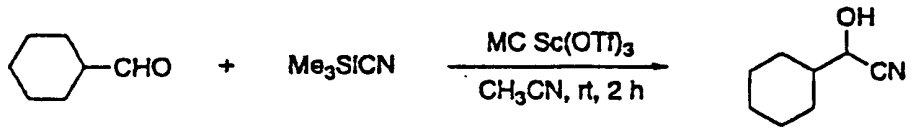
９０％以上の収率が再使用においても維持されることが確認された。

実施例８

実施例７と同様にして、表８のとおりの、アルデヒドのシアノ化反応を行った。

この発明の触媒が、再使用によっても高い収率を保つことが確認された。

表　8



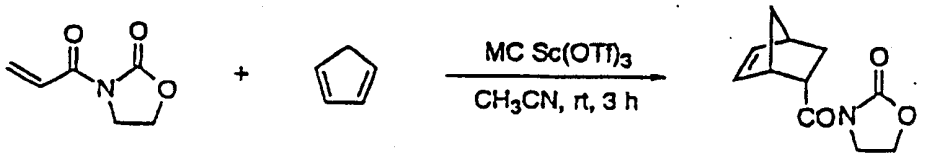
Use	Yield/%
1	79
2	78
3	74

実施例９

実施例７と同様にして、表９のとおりの、ディールズーアルダー反応を行った。

この発明のポリマー担持触媒の優れた触媒活性と、再使用時でのその持続性が確認された。

表　9



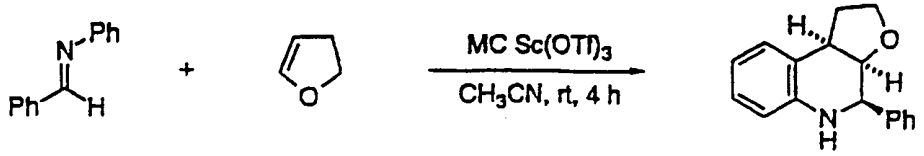
Use	Yield/%
1	77
2	79
3	80

実施例１０

実施例２と同様にして、表１０のとおりの、アザ（Ａｚａ）ディールズーアルダー反応を行った。

触媒の再使用によっても高い収率が維持されることが確認された。

表　１０



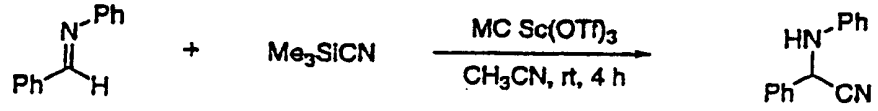
Use	Yield/%
1	80
2	78
3	78

実施例１１

実施例２を同様にして、表１１のとおりのシアノ化反応を行った。

触媒の再使用によっても初回と同水準の収率が維持されていることがわかる。

表　１１



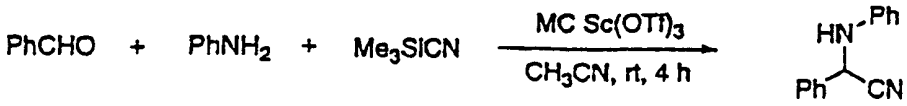
Use	Yield/%
1	77
2	77
3	76

実施例１２

実施例１１において、表１２のとおりの三成分原料の使用によって、シアノ化反応を行った。

触媒の再使用においては、初回よりも高い収率が得られた。

表　１２



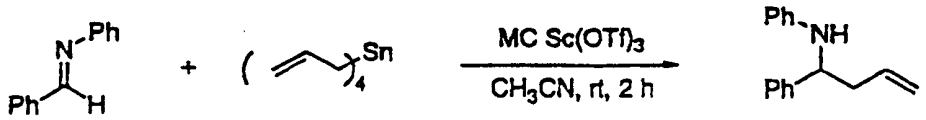
Use	Yield/%
1	70
2	71
3	75

実施例１３

実施例２と同様にして、表１３のとおりのアリル化反応を行った。

高い反応収率が、触媒の再使用によっても維持されることが確認された。

表　１３



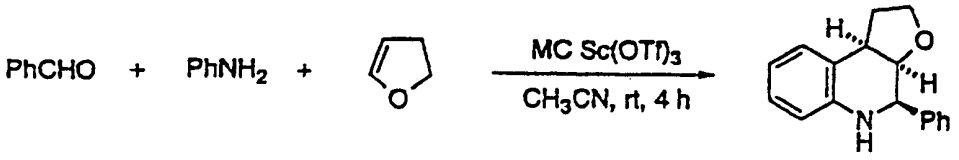
Use[a]	Yield/%
1	85
2	87
3	83

実施例１４

実施例２と同様にして、表１４のとおりのキノリン合成を行った。

高い反応収率が、触媒の再使用時にも維持されることが確認された。

表　１４



Use	Yield/%
1	68
2	69
3	69

実施例１５

実施例２のイミノアルドール反応において、この発明のマイクロカプセル化ルイス酸触媒：ＭＣ　Ｓｃ（ＯＴｆ）３と、ポリマーに担持しないＳｃ（ＯＴｆ）３触媒とを各々用いて触媒活性を比較した。

反応使用時のＳｃ（ＯＴｆ）３の量は同じ０．１２０ｇとした。

反応時間と収率との関係を示したものが図１である。この発明の触媒（図中のＡ）の場合、反応活性は高く、イミノアルドール反応は、担持していないルイス酸触媒としてのＳｃ（ＯＴｆ）３の場合（図中のＢ）に比べて、はるかにすみやかに進行していることがわかる。

発明の効果

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明により、各種の有機合成反応の触媒等として有用なルイス酸がポリマーマイクロカプセルに配位結合によって担持されて、その

調製、回収、再使用が容易で、しかも触媒としての活性も高く、再使用時にも活性が維持されるという極めて顕著な作用効果が奏せられる。

請求の範囲

1．ルイス酸が有機ポリマーのマイクロカプセルに配位結合によって担持されていることを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸。

2．粒子またはその集合体としてある請求の範囲1のマイクロカプセル化ルイス酸。

3．有機ポリマーが、付加重合により形成された実質的に非架橋のポリマーである請求の範囲1のマイクロカプセル化ルイス酸。

4．有機ポリマーが芳香族環を持つ実質的に非架橋のポリマーである請求の範囲1のマイクロカプセル化ルイス酸。

5．有機ポリマーがベンゼン環を持つ実質的に非架橋のポリマーである請求の範囲4のマイクロカプセル化ルイス酸。

6．有機ポリマーが芳香族環を側鎖に持つ実質的に非架橋のポリマーである請求の範囲4のポリマー担持ルイス酸。

7．有機ポリマーがベンゼン環を側鎖に持つ実質的に非架橋のポリマーである請求の範囲6のポリマー担持ルイス酸。

8．ルイス酸が希土類トリフルオロメタンスルホネートである請求の範囲1ないし7のいずれかのマイクロカプセル化ルイス酸。

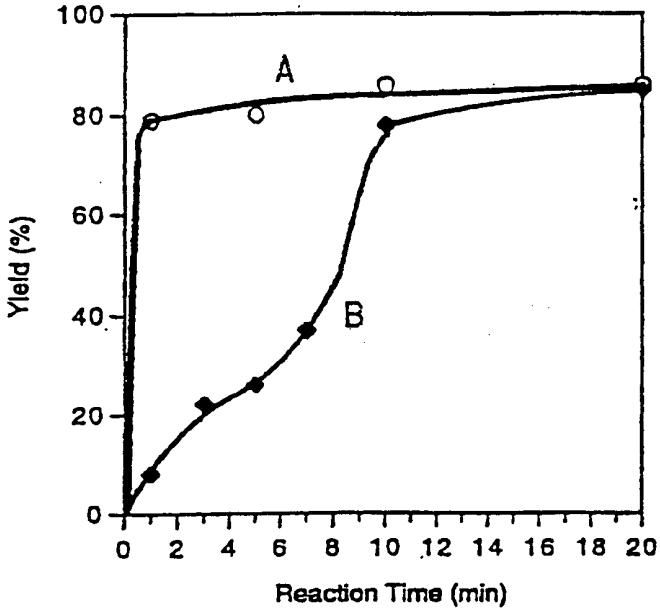
9．請求の範囲1ないし8のいずれかのマイクロカプセル化ルイス酸からなることを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸触媒。

10．ルイス酸をマイクロカプセル化法により有機ポリマーのマイクロカプセルの形成とともにマイクロカプセルに

配位結合によって担持することを特徴とするマイクロカプセル化ルイス酸の製造方法。

１１．マイクロカプセル化法が相分離法である請求の範囲１０のマイクロカプセル化ルイス酸の製造方法。

図1


100
80
60
40
20
0
Yield (%)
A
B
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Reaction Time (min)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/00626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C07F5/00, B01J13/02 // C07C225/16, C07C69/732, C07C69/738, C07C49/84, C07C33/30, C07C255/31, C07C255/42, C07C211/45,
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)
Int.Cl[6] C07F5/00, B01J13/02, C07C225/16, C07C69/732, C07C69/738, C07C49/84, C07C33/30, C07C255/31, C07C255/42, C07C211/45,

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-296855, A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 25 October, 1994 (25. 10. 94) & JP, 60-223805, A & EP, 156564, A2 & US, 4503161, A	1-11
A	JP, 56-10525, A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 3 February, 1981 (03. 02. 81) & US, 4225460, A & DE, 3024264, A1	1-11
PX	KOBAYASHI, Shu: et al., "A microencapsulated lewis acid. A new type of polymer-supported lewis acid catalyst of wide utility in organic synthesis", J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol. 120 No. 12, p.2985-2986	1-11

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
13 May, 1999 (13. 05. 99)	25 May, 1999 (25. 05. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/00626

A. (Continuation) CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D491/048, C07D263/26

B. (Continuation) FIELDS SEARCHED

C07D491/048, C07D263/26

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／００６２６

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[6]　C07F5/00, B01J13/02 // C07C225/16, C07C69/732, C07C69/738, C07C49/84, C07C33/30, C07C255/31, C07C255/42, C07C211/45, C07D491/048, C07D263/26

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.[6]　C07F5/00, B01J13/02, C07C225/16, C07C69/732, C07C69/738, C07C49/84, C07C33/30, C07C255/31, C07C255/42, C07C211/45, C07D491/048, C07D263/26

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

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）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP,6-296855,A(ﾐﾈｿﾀ ﾏｲﾆﾝｸﾞ ｱﾝﾄﾞ ﾏﾆｭﾌｧｸﾁｭｱﾘﾝｸﾞ ｺﾝﾊﾟﾆｰ) 25.10月.1994(25.10.94) &JP,60-223805,A &EP,156564,A2 &US,4503161,A	1～11
A	JP,56-10525,A(ﾐﾈｿﾀ･ﾏｲﾆﾝｸﾞ･ｱﾝﾄﾞ･ﾏﾆｭﾌｧｸﾁｭｱﾘﾝｸﾞ･ｺﾝﾊﾟﾆｰ) 3.2月.1981(03.02.81) &US,4225460,A &DE,3024264,A1	1～11
PX	KOBAYASHI, Shu; et al., "A microencapsulated lewis acid. A new type of polymer-supported lewis acid catalyst of wide utility in organic synthesis", J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol.120 No.12, p.2985-2986	1～11

☐ 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	国際調査報告の発送日
１３．０５．９９	25.05.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）
本堂　裕司　4H　9049
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３