

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成24年9月27日(2012.9.27)

【公表番号】特表2011-529780(P2011-529780A)

【公表日】平成23年12月15日(2011.12.15)

【年通号数】公開・登録公報2011-050

【出願番号】特願2011-521415(P2011-521415)

【国際特許分類】

| | | |
|---------|--------|-----------|
| B 0 1 J | 23/44 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/42 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/755 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/46 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/72 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/745 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/50 | (2006.01) |
| B 0 1 J | 23/89 | (2006.01) |
| C 0 7 B | 37/04 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 201/12 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 205/06 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 209/36 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 211/45 | (2006.01) |
| C 0 7 B | 35/02 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 5/10 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 13/18 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 5/03 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 9/15 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 45/68 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 29/145 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 33/20 | (2006.01) |
| C 0 7 B | 41/02 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 45/64 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 49/245 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 227/20 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 229/08 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 49/825 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 41/26 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 43/23 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 45/62 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 49/303 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 17/35 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 25/02 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 33/24 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 213/00 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 215/68 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 47/02 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 39/11 | (2006.01) |
| C 0 7 B | 31/00 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 1/26 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 15/04 | (2006.01) |

C 0 7 C 209/52 (2006.01)
 C 0 7 C 211/27 (2006.01)
 C 0 7 C 215/48 (2006.01)
 C 0 7 C 29/10 (2006.01)
 C 0 7 C 231/06 (2006.01)
 C 0 7 C 233/65 (2006.01)
 C 0 7 C 45/39 (2006.01)
 C 0 7 C 49/76 (2006.01)
 C 0 7 D 295/06 (2006.01)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 23/44 Z
 B 0 1 J 23/42 Z
 B 0 1 J 23/74 3 2 1 Z
 B 0 1 J 23/46 3 1 1 Z
 B 0 1 J 23/46 3 0 1 Z
 B 0 1 J 23/72 Z
 B 0 1 J 23/74 3 0 1 Z
 B 0 1 J 23/50 Z
 B 0 1 J 23/89 Z
 B 0 1 J 23/46 Z
 C 0 7 B 37/04 B
 C 0 7 C 201/12
 C 0 7 C 205/06
 C 0 7 C 209/36
 C 0 7 C 211/45
 C 0 7 B 35/02
 C 0 7 C 5/10
 C 0 7 C 13/18
 C 0 7 C 5/03
 C 0 7 C 9/15
 C 0 7 C 45/68
 C 0 7 C 29/145
 C 0 7 C 33/20
 C 0 7 B 41/02
 C 0 7 C 45/64
 C 0 7 C 49/245
 C 0 7 C 227/20
 C 0 7 C 229/08
 C 0 7 C 49/825
 C 0 7 C 41/26
 C 0 7 C 43/23 B
 C 0 7 C 45/62
 C 0 7 C 49/303
 C 0 7 C 17/35
 C 0 7 C 25/02
 C 0 7 C 33/24
 C 0 7 C 213/00
 C 0 7 C 215/68
 C 0 7 C 47/02

C 0 7 C 39/11
 C 0 7 B 31/00
 C 0 7 C 1/26
 C 0 7 C 15/04
 C 0 7 C 209/52
 C 0 7 C 211/27
 C 0 7 C 215/48
 C 0 7 C 29/10
 C 0 7 C 231/06
 C 0 7 C 233/65
 C 0 7 C 45/39
 C 0 7 C 49/76 A
 C 0 7 D 295/06 Z
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月3日(2012.8.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つ若しくはそれ以上の金属触媒又はそれらの前駆体、及びシリカを含有してなり、当該金属触媒又はそれらの前駆体が、当該シリカの Si - O - Si 結合の網目構造に組み込まれている、金属含有有機シリカ触媒。

【請求項 2】

当該金属含有有機シリカ触媒中の金属触媒又はそれらの前駆体の金属が、遷移金属又は周期表の I I I a 族 ~ V I a 族の金属である、請求項 1 に記載の金属含有有機シリカ触媒。

【請求項 3】

金属触媒又はそれらの前駆体の金属が、N i、R u、R h、P t、S n、Z r、I n、C o、C u、C r、M o、O s、F e、A g、A u、I r、若しくは P d、又はこれらの組み合わせを含有してなる、請求項 1 又は 2 に記載の金属含有有機シリカ触媒。

【請求項 4】

(i) ケイ素源と加水分解作用のある溶媒とを混合すること；

(i i) 得られた混合物に、1 つ若しくはそれ以上の金属触媒又はそれらの前駆体を加えること；及び、

(i i i) 工程 (i i) の混合物を縮合触媒で処理すること；
を含有してなる、金属含有有機シリカ触媒を製造する方法。

【請求項 5】

金属触媒又はその前駆体の金属が、N i、R u、R h、P t、S n、Z r、I n、C o、C u、C r、M o、O s、F e、A g、A u、I r、若しくは P d、又はこれらの組み合わせを含有してなる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

当該金属触媒の前駆体が、金属錯体、金属塩、又はこれらの対応する無水形態若しくは溶媒和形態である、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

さらに、工程 (i v) として、工程 (i i i) で得られた混合物を、金属触媒に必要な

酸化レベルを与えるように、1つ又はそれ以上の還元剤で処理することを含有してなる、請求項4から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

当該還元剤が、ヒドリド系還元剤を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

当該ケイ素源が、式 $R_4 - x Si(L)_x$ (式中、Rは、アルキル、アリール又はアルキル-アリールであり、Lは、独立して、Cl、Br、I又はOR'であり、ここで、R'は、アルキル又はベンジルであり、xは、1~4の整数である)の化合物である、請求項4~8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

請求項1から3のいずれか一項に記載されている金属含有有機シリカ触媒の存在下に、金属触媒による化学反応を行って、当該化学反応による生成物を製造する方法。

【請求項11】

請求項1に記載の金属含有有機シリカ触媒を提供すること、当該触媒反応に参入することが可能な少なくとも1つの反応剤を提供すること、当該少なくとも1つの反応剤を拡散させ、当該金属含有有機シリカ触媒の金属に吸着させること、及び当該触媒反応で得られた生成物を当該金属から脱離させ、そしてその固体表面から拡散させて、当該金属含有有機シリカ触媒の金属にある触媒部位を再生させることを含有してなる、触媒反応を行う方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0128】

(実施例23 パラジウム含有有機シリカ触媒による反応 - 触媒的水素添加及び水素化分解)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0131】

(実施例24 銀含有有機シリカ触媒の調製)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

(実施例25 銀含有有機シリカ触媒による反応 - ニトリルの水和)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

シュレンク (Schlenk) 管中、ベンゾニトリル (0.5ミリモル、1当量) 及び実施例24で調製された Si-Ag 触媒を、水 (10mL) 中、アルゴン雰囲気下、140 で4時間撹拌する。反応が終了した後、触媒を濾別して、ジクロロメタンで洗浄す

る。水相をジクロロメタンで抽出する。有機画分を合わせて、生成物（ベンズアミド）への転化率を、基質に関して、GC/MS分析によって決定する。結果を表24にまとめている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0137】

（実施例26 銀含有有機シリカ触媒による反応 - アルコールの脱水素化）

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

1-フェニル-1-プロパノール（0.1 mL、0.729ミリモル）及び実施例24で調製されたSi-Ag触媒の混合物を、m-キシレン（10 mL）中、アルゴン雰囲気下、130℃で17時間撹拌する。触媒を濾別して、ジクロロメタンで洗浄する。脱水素化生成物への転化率は、基質に関して、GC/MS分析によって決定する。結果を表25にまとめている。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

（実施例27 白金-ニッケル含有二金属有機シリカ触媒の調製）

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

（実施例28 白金-ニッケル含有有機シリカ触媒による反応 - ハロゲン化物存在下、アリールニトロ基の水素添加）

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0145】

ニトロ基質（2ミリモル、1当量）及び実施例27で調製されたSi-Pt-Ni触媒を、メタノール（10 mL）中で混合して、GC/MS分析が最大の転化率を示すまで、水素雰囲気（1 atm）下、室温で撹拌する。結果を表28にまとめている。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 4 7 】

(実施例 2 9 白金 - パラジウム含有有機シリカ触媒の調製)

【 手続補正 1 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 1 】

(実施例 3 0 白金 - パラジウム含有有機シリカ触媒による反応 - 穏和な条件でのアレーンの水素添加)

【 手続補正 1 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 2 】

基質 (2 ミリモル、1 当量) 及び実施例 2 9 で調製された Si - Pt - Pd 触媒を、メタノール又はヘキサン (1 0 m L) 中で混合して、水素雰囲気下 (1 a t m)、室温で攪拌する。この基質に関する転化率は、GC / MS 分析によって決定する。結果を表 3 1 にまとめている。

【 手続補正 1 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 4 】

(実施例 3 1 ロジウム - 白金含有有機シリカ触媒の調製)

【 手続補正 1 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 8

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 8 】

(実施例 3 2 ロジウム - 白金含有有機シリカ触媒による反応 - 穏和な条件でのアレーンの水素添加)

【 手続補正 1 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 9

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 9 】

基質 (2 . 5 ミリモル、1 当量) 及び実施例 3 1 で調製された Si - Rh - Pt 触媒を、ヘキサン (1 0 m L) 中で混合して、水素雰囲気下 (1 a t m)、室温で攪拌する。この基質に関する転化率は、GC / MS 分析によって決定する。結果を表 3 4 にまとめている。

【 手続補正 1 7 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 6 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 6 1 】

(実施例 3 3 イリジウム含有有機シリカ触媒の調製)

【 手続補正 1 8 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 6 4 】

(実施例 3 4 イリジウム含有有機シリカ触媒による反応 - 二重結合の還元)

【 手続補正 1 9 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 6 5 】

基質 (0 . 5 ミリモル、1 当量) 及び実施例 3 3 で調製された S i - I r 触媒を、エタノール (5 m L) 中、水素雰囲気下 (1 a t m)、室温で撹拌する。反応が終了した後、触媒を濾別して、エタノールで洗浄する。目的の生成物への転化率は、基質に関して、G C / M S 分析によって決定する。結果を表 3 6 にまとめている。

【 手続補正 2 0 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 6 7 】

(実施例 3 5 $^{29} \text{Si}$ 固体 N M R)

【 手続補正 2 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 7 0 】

(実施例 3 6 X 線回折分析 (X R D))

【 手続補正 2 2 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 7 3 】

(実施例 3 7 G C / M S 分析)