

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-130258

(P2004-130258A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

B 01 J 31/24

// C 07 B 61/00

F I

B 01 J 31/24

C 07 B 61/00

Z

3 0 0

テーマコード (参考)

4 G 0 6 9

4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-299141 (P2002-299141)

(22) 出願日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(74) 代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

(71) 出願人 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 西田 篤司

千葉県千葉市中央区松波4-16-2

(72) 発明者 有澤 光弘

大阪府大阪市生野区勝山北1-8-12

(72) 発明者 塚本 史郎

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板結合型遷移金属触媒、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、有機金属錯体を使用した際の有機金属錯体の安全性、安定性、反応生成物に存在する微量金属の除去、廃液処理等の問題を解決することを目的にしている。

【解決手段】本発明は、ガリウム砒素基板などの基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に有機金属錯体、例えば、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) などを結合させてなる、表面に有機金属錯体が結合した基板、それを用いた基板結合型遷移金属触媒、及びその製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に有機金属錯体を結合させてなる、表面に有機金属錯体が結合した基板。

【請求項 2】

基板が、半導体基板である請求項 1 に記載の基板。

【請求項 3】

半導体基板が、ガリウム砒素基板である請求項 2 に記載の基板。

【請求項 4】

有機金属錯体の金属元素が、遷移金属である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の基板。 10

【請求項 5】

遷移金属が、パラジウムである請求項 4 に記載の基板。

【請求項 6】

有機金属錯体が、パラジウムの有機ホスフィン錯体である請求項 5 に記載の基板。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の基板からなる、基板結合型遷移金属触媒。

【請求項 8】

触媒が、有機化合物の合成反応用の触媒である請求項 7 に記載の基板結合型遷移金属触媒。
。

【請求項 9】 20

基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に有機金属錯体を結合させてなる、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の表面に有機金属錯体が結合した基板を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に有機金属錯体を結合させてなる、表面に有機金属錯体が結合した基板、それを用いた基板結合型遷移金属触媒、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 30

有機金属錯体を用いた化学反応は、従来法では構築し難かった結合、特に新たな炭素－炭素結合を簡便に構築することを可能とし、創薬化学・有機合成化学を始め様々な化学分野で広く用いられている。本発明者らは、以前よりルテニウム、パラジウム、希土類金属イッテルビウムなどの金属の有機金属錯体を用いる新規反応の開発と生物活性化合物の合成を展開し、得られた知見を報告してきた（非特許文献 1 ～ 3 参照）。

しかし、有機金属錯体には安全性、安定性、反応生成物に存在する微量金属の除去、廃液処理等が問題となる場合がある。特に工業的規模で、有機金属錯体を使用する場合には、生成物に混入する微量金属の除去の問題だけでなく、使用した金属触媒の金属の回収や金属を含有する廃液の処理などに大きな問題があった。また、近年高まっている環境調和型プロセス開発に対する社会的要請に鑑みると、金属の回収や廃液の処理が極めて大きな問題となってきた。 40

【0003】

このような有機金属錯体が有する諸問題を解決するためには、有機金属錯体の特色を生かすことができ、かつ金属の回収や廃液処理の問題を解決できる新たな素材の開発が待たれている。この解決策の一つとして、担体に担持させる方法があるが、物理的な吸着による担持では微量の金属の流出を防止することができず、これに代わる担持方法の開発が望まれている。

本発明者らは、共有結合や配位結合などの化学結合又はそれに近い状態で、強固に担体に結合した有機金属錯体の開発を検討してきた。例えば、半導体、金属、絶縁体などの基板上に結合原子を均一に並べ、その上に有機金属錯体を結合させることにより、より安定で 50

、金属の流出が無く、再利用可能な新たな触媒活性を有する新素材の開発を行ってきた。このような開発の過程において、発明者らはガリウム砒素上に硫黄を蒸着し、 1×10^{-10} トル (Torr) の極高真空条件下で、 400°C で反応させると、ガリウム砒素基板上に硫黄原子が (2×6) の均一なユニットを構築することを見出してきた (非特許文献 4 参照)。

【0004】

このような基板、例えば、ガリウム砒素基板に有機金属錯体や金属触媒を担持させて、これの触媒機能を用いる技術についての特許文献も見あたらない。このような基板を使用する関連技術としては、光記録媒体としてこのような基板を使用するもの (特許文献 1 参照)、有機 EL 素子電極としてこのような基板を使用するもの (特許文献 2 参照)、電気的アドレス可能受動素子のような記憶素子としてこのような基板を使用するもの (特許文献 3 参照)、有機電界発光素子としてこのような基板を使用するもの (特許文献 4 参照)、光起電力素子としてこのような基板を使用するもの (特許文献 5 参照) などが報告されているが、いずれも有機合成に関するものではない。

10

【0005】

【特許文献 1】

特開平 5 - 144081 号

【特許文献 2】

特開平 11 - 111466 号

【特許文献 3】

特開 2001 - 503183 号

【特許文献 4】

特開 2002 - 237388 号

【特許文献 5】

特開平 8 - 167728 号

【非特許文献 1】

アリサワ、エムら、ジャーナル オブ ケミカルソサエティー、パーキンランズアクション 1、2000 年、1873 頁より (Arisaw, M., et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 1873)

【非特許文献 2】

アリサワ、エムら、テトラヘドロンレター、2001 年、42 巻、8029 頁より (Arisaw, M., et al., Tetrahedron Lett., 2001, 42, 8029)

30

【非特許文献 3】

アリサワ、エムら、ジャーナル オブ ケミカルソサエティー、パーキンランズアクション 1、2002 年、959 頁より (Arisaw, M., et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2002, 959)

【非特許文献 4】

ツカモト、エスら、ジャーナル オブ クリスタル グロース、1997 年、175 / 176 巻、1303 頁より (Tsukamoto, S., et al., J. Crystal Growth, 1997, 175 / 176, 1303)

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記してきた状況における有機金属錯体が有する諸問題を解決することを目的にしている。より具体的には、本発明は、有機金属錯体を使用した際の有機金属錯体の安全性、安定性、反応生成物に存在する微量金属の除去、廃液処理等の問題を解決することを目的にしている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、この問題について種々の検討の結果、ガリウム砒素基板の表面を硫黄化し

50

た基板に有機金属錯体が結合することを見出し、そして当該有機金属錯体が従来の有機金属錯体と同等又はそれ以上の触媒活性を有し、かつ基板に結合した有機金属錯体は触媒として繰り返し使用できることを見出した。

【0008】

即ち、本発明は、ガリウム砒素基板などの基板の表面に硫黄原子を蒸着し、次いで当該基板の表面に、パラジウムの有機ホスフィン錯体などの遷移金属からなる有機金属錯体を結合させてなる、表面に有機金属錯体が結合した基板、及びその製造方法に関する。

また、本発明は、前記有機金属錯体が結合した基板からなる基板結合型遷移金属触媒に関する。

さらに、本発明は、前記した本発明の基板結合型遷移金属触媒を用いた有機化合物、例えば、アリールアルカン類、ジアリール類、1, 3-ジエン類などの製造方法に関する。

【0009】

本発明者らは、クリーンルーム内でガリウム砒素基板に硫黄原子を塗布し、 1×10^{-10} トル (Torr) の極高真空条件下で、400℃で反応させた。次いで、得られた基板をテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) のベンゼン溶液に3分間浸着した。X線光電子分光 (XPS) で確認した結果、ガリウム砒素基板上にパラジウムが結合していることが確認された。すなわち、有機金属錯体 (例えば、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) を硫黄原子により基板に結合させることができ、新規な機能性金属錯体基板を開発する事に成功した。得られた新規機能性金属錯体基板を芳香族ハライドと芳香族ボロン酸や二重結合とのカップリング反応に付したところ、従来の有機金属錯体と同様の活性を持っている事が分かった。更に興味深い事には、従来のものが1回のみの使い捨てに対し、本基板は複数回の再利用が可能である。

【0010】

例えば、ヘック (Heck) 反応 (H. A. Dieck and R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 96, 1133 (1974); R. F. Heck, Acc. Chem. Rev., 12, 146 (1979)) は、アリールハライド又はアルケニルハライドと、アルケン類との縮合反応であり、例えば、ハロゲン化ベンゼンとアクリル酸エステルとの反応により、桂皮酸エステルを製造する反応である。本発明の有機金属錯体基板を用いて、ヨードベンゼンとアクリル酸メチルとをトリエチルアミンの存在下に反応させたところ、収率35%で目的の桂皮酸メチルエステルが得られた。この基板を用いて第2回目の反応を行ったところ、収率13%で、第3回目の反応では収率9%で、目的の桂皮酸メチルエステルが得られた。収率の低下はあるが、本発明の基板が、繰り返し使用できるものであることが実証された。

【0011】

鈴木-宮浦反応 (N. Miyaura, et al., Synth. Commun., 11, 513 (1981); N. Miyaura, and A. Suzuki, Chem. Rev., 95, 2457 (1995); A. Suzuki, J. Organomet. Chem., 576, 147 (1999)) は、アリール又はビニルボロン誘導体と、炭素-炭素二重結合を持つハライド又はスルホネートとの縮合反応であり、例えば、ハロゲン化ベンゼンとフェニルボロンとを縮合させてビフェニル誘導体を製造する反応である。本発明の有機金属錯体基板を用いて、ヨードベンゼンと3-クロロフェニルボレートとをトリエチルアミンの存在下に反応させたところ、収率23%で目的の3-クロロビフェニルが得られた。この基板を用いて第2回目の反応を行ったところ、収率20%で、第3回目の反応では収率6%で、目的の3-クロロビフェニルが得られた。収率の低下はあるが、本発明の基板が、この反応においても繰り返し使用できるものであることが実証された。

いずれの反応においても、本発明の有機金属錯体基板は、触媒として、有機金属錯体を粉体状で単独で使用する通常の方法に比べて、数百倍も活性であった。また、対照実験として、ガリウム砒素基板、ガリウム砒素基板表面を硫黄終端したもの (何れもパラジウムは蒸着していない) を用いて同じ反応を行ったが、ヘック (Heck) 反応、鈴木-宮浦反

応のいずれの反応も共に進行しなかった。

【0012】

反応後の基板をXPS (X-ray photoelectron spectroscopy) で調べた。この結果、Ga、As、C、及びOからの光電子放射 (photoemission) 及びオージェシグナル (Auger signals) を明瞭に観測できた。さらに、パラジウムの3dのコアレベルの光電子放射を5.3 eVのスピン軌道スプリットとして検出することができた。しかし、このパラジウムは電荷が無いためにパラジウムの化学的な状態についての情報は得られなかった。

炭素 (C) のシグナルを観測したことについて、さらに調査した。即ち、この基板にアルゴンイオン (Ar^+) を1.5 keVで3分間スパッタリングすると、Ga、As、O、及びPdからのシグナルは増加するが、炭素 (C) のシグナルは消失した。このことは、反応後の基板には、反応混合物からの有機物が付着していたことが示された。また、Ga及びAsのコアレベルの光電子放射のシグナルは、As-O結合及びGa-O結合からの大きな寄与を示していた。これは、基板が反応前及び後に空気に曝されたために、基板が酸化された結果であると考えられる。これらの反応における酸素 (O) の影響については必ずしも明確ではないが、本発明者らの予備実験の結果からは酸素の量と収率との関係は負の関係にあることが示されている。

10

なお、硫黄 (S) のコアレベルの光電子放射のシグナルは、クリーンな状態での硫黄蒸着GaAs基板においてさえ、ほとんど検出することができなかった。それ故、硫黄関連シグナルの欠如は、末端の硫黄の脱離を意味しているとは考えられない。

20

反応前の測定では、基板表面からPd及びPに関連するシグナルが存在していたが、反応後の基板からはPのシグナルを観測することはできなかった。これは、トリフェニルホスフィンがPdの配位子であり、反応中に有機物と置換されたために脱離したものと考えられる。化学反応中にPdの配位子は脱離するかもしれないが、基板上から金属のPdが脱離していないことが重要である。

【0013】

以上のように、本発明は、ガリウム砒素基板などの基板に硫黄原子を蒸着させることにより、有機金属錯体が当該基板に結合した有機金属錯体基板が得られることを見出したものであり、そして当該基板がもとの有機金属錯体と同様又はそれ以上の触媒活性を有していること、及び当該基板から金属が脱落することなく繰り返し使用できることを確認したものである。

30

本発明の基板としては、ガリウム砒素基板などの半導体基板、金などの金属基板、合成樹脂などの樹脂基板などの硫黄原子を蒸着することができる基板を使用することができる。本発明の有機金属錯体としては、触媒活性を有する金属の錯体であり、配位子としては、ホスフィンなどの有機物質を含有するものが好ましい。本発明の有機金属錯体は必ずしも金属-炭素の結合を有するものに限定されるものではなく、配位子部分に有機物質を含有している錯体であって、触媒活性を有するものであればよい。好ましい金属元素としては、遷移金属が好ましく、より具体的にはルテニウム、パラジウム、希土類金属イットレルビウムなどが挙げられ、硫黄原子との親和性が大きいものが更に好ましい。好ましい有機金属錯体としては、前記で例示してきたテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ($Pd(PPh_3)_4$) などのパラジウムのホスフィン錯体が挙げられる。

40

本発明の触媒における反応としては、本発明の有機金属錯体による触媒活性がある反応であればよく、特定の反応に限定されるものではない。前記で例示してきた炭素-炭素結合を生成する反応に限定されるものではなく、水素還元反応、不斉合成反応、置換反応などの各種の反応を包含するものである。

【0014】

本発明は、基板に有機金属錯体が硫黄原子を介して結合した基板結合型遷移金属触媒の開発に世界で始めて成功したものであり、本発明の基板結合型遷移金属触媒は、反応中に金属原子が脱落せず、また繰り返し使用することができることから、有機金属錯体を触媒として使用した場合の安全性や、安定性、反応生成物に存在する微量金属の除去、廃液処理

50

等の問題を解決することが可能となった。

また、本発明の基板結合型遷移金属触媒は、通常の基板と同様に取り扱うことができ、板状、チューブ状、反応容器形状などの実用に適した成形も可能である。

【0015】

また、本発明は、有機金属錯体としてテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) を含有する本発明の基板結合型遷移金属触媒を用いたアリールハライド又はアルケニルハライドと、アルケン類との縮合反応により、アリールアルケン類又は1, 3-ジエン類を製造する方法を提供するものである。例えば、ハロゲン化ベンゼンとアクリル酸エステル類との反応により、桂皮酸エステル類を製造する方法を提供するものである。

10

本発明のこの製造方法における、アリールハライド又はアルケニルハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素元素、又はヨウ素元素などが挙げられる。アリールハライドのアリール基としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。また、アルケニルハライドのアルケニル基としては、置換又は非置換のビニル基であり、当該ビニル基の置換基としては、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルケニル基、置換又は非置換の炭素数6~20、好ましくは6~10のアリール基、置換又は非置換の炭素数7~20、好ましくは7~12のアラルキル基などが挙げられる。これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

20

【0016】

本発明のこの製造方法における、アルケン類としては、少なくとも1個の水素原子を有するエチレン誘導体が挙げられる。好ましいアルケン類としては置換又は非置換のアクリル酸エステル類が挙げられる。当該アクリル酸エステル類のエステル残基としては、置換又は非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

本発明のこの製造方法は、反応によりハロゲン化水素が発生するために、反応系にハロゲン化水素受容体を存在させておくのが好ましい。好ましいハロゲン化水素受容体としてはトリエチルアミン、N, N-ジエチルアミノベンゼンなどの第三級アミンが挙げられる。本発明のこの製造方法は、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどの不活性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。本発明の触媒は固相であるから、反応終了後、固相の触媒を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種の精製手段により目的物を精製、単離することができる。

30

【0017】

また、本発明は、有機金属錯体としてテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) を含有する本発明の基板結合型遷移金属触媒を用いた、アリールボロン誘導体又はビニルボロン誘導体と、炭素-炭素二重結合を持つハライド又は炭素-炭素二重結合を持つスルホネートとの縮合反応による、ジアリール誘導体、アルケニルアリール誘導体又は1, 3-ジエン類の製造方法を提供するものである。例えば、ハロゲン化ベンゼンとフェニルボロンとを縮合させてビフェニル誘導体を製造する方法を提供するものである。

40

本発明のこの製造方法における、アリールボロン誘導体又はビニルボロン誘導体のボロン誘導体としては、例えば、オルトホウ酸のモノ、ジ若しくはトリエステル又はこれらの誘導体が挙げられるが、必ずしもオルトホウ酸又はこの誘導体に限定されるものではない。アリールボロン誘導体のアリール基としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などの芳香族基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影

50

響を与えないものであれば特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素元素、又はヨウ素元素などのハロゲン原子、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基、置換又は非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基などが挙げられる。ビニルボロン誘導体のビニル基としては、置換又は非置換のビニル基が挙げられ、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

【0018】

本発明のこの製造方法における、炭素－炭素二重結合を持つハライドのハロゲンとしては、塩素原子、臭素元素、又はヨウ素元素などが挙げられる。炭素－炭素二重結合を持つスルホネートのスルホネートとしては、スルホン酸又はその誘導体が挙げられ、例えばスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩などの各種の金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。炭素－炭素二重結合を持つハライド又は炭素－炭素二重結合を持つスルホネートにおける、炭素－炭素二重結合を持つ基としては、脂肪族の炭素－炭素二重結合、芳香族の炭素－炭素二重結合を持つ基であればよく、例えば、置換又は非置換のビニル基、置換又は非置換のアリール基が挙げられ、アリール基としては前記した炭素環式芳香族基や複素環式芳香族基などが挙げられる。また、これらの置換基としては反応に悪影響を与えないものであれば特に制限はない。

本発明のこの製造方法は、反応によりハロゲン化水素が発生する場合があります、反応系にハロゲン化水素受容体を存在させておくのが好ましい。好ましいハロゲン化水素受容体としてはトリエチルアミン、N，N－ジエチルアミノベンゼンなどの第三級アミンが挙げられる。

本発明のこの製造方法は、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの不活性溶媒中で行うのが好ましい。反応温度としては、室温から溶媒の沸点温度までの範囲で選択できる。

本発明の触媒は固相であるから、反応終了後、固相の触媒を除き、濃縮、抽出などの通常の処理方法により目的の生成物を分離し、各種の精製手段により目的物を精製、単離することができる。

【0019】

【実施例】

次に実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】

実施例1 硫黄終端GaAs基板の製造

大きさが約 $13 \times 11 \text{ mm}^2$ のGaAs(001)基板を標準的なクリーニング及びエッチング法により製造した。これをMBE(molecular beam epitaxy)チェンバーに入れ、 550°C で約 $1 \mu\text{m}$ の厚さのGaAsバッファ層を形成させて、平坦なひとつの単層ステップのテラス(one-monolayer-stepped terraces)とした。

得られた基板をマルチステップ硫黄終端法(S. J. Danishefsky, et al., J. Amer. Chem. Soc., 118, 2843 (1996))により処理した。即ち、まず基板を 200°C にして、この温度で、全表面が砒素がリッチなc(4×4)層で覆われる。次にこの基板をMBEサンプル導入チェンバーに移して、硫黄蒸気に曝す。圧力を $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で15分間保つ。次に、基板をMBE成長チェンバーに戻して、Asの分子ビームが無い状態で、 400°C で30分間、アニールさせる。S－Ga結合とAs－Ga結合の結合エネルギーに差があるために、Ga層に存在しているAsのみが脱着される。この工程を繰り返すことにより、非常に規則的に表面が再構築された(2×6)状態になる。

【0021】

実施例2 基板結合型遷移金属触媒の製造

実施例1で得られた基板をMBEから空気中に移し、直ちにPd(PPh₃)₄(25mg)のベンゼン(20ml)溶液に3分間浸す。そして、これを空気中で乾燥する。基板

10

20

30

40

50

の重さが約 0.6 mg 増加した。この基板を通常の方法で 4 つに分割した。基板の表面には少なくとも 0.15 mg の Pd (PPh₃)₄ を有する基板を得た。

【0022】

実施例 3 ヘック (H e c k) 反応

ヨードベンゼン (102 mg)、アクリル酸メチル (1.25 当量)、及びトリエチルアミン (1.25 当量) のアセトニトリル (3 mL) 溶液に、実施例 2 で得られた触媒基板 (5 mm × 5 mm) を加えた。混合物をアルゴン雰囲気下、100 °C で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：酢酸エチル = 5 : 1) で精製して、目的のトランス-桂皮酸メチルが収率 35 % で得られた。

10

この反応に使用した触媒基板を用いて、同様に反応させると、収率 13 % で目的の桂皮酸メチルを得た。さらに第 3 回目を行ったところ、収率 9 % で目的の桂皮酸メチルを得た。

【0023】

実施例 4 鈴木-宮浦反応

ヨードベンゼン (102 mg) のジメチルホルムアミド (3 mL) 溶液にアルゴン雰囲気室温下、トリエチルアミン (3.00 当量)、3-クロロフェニルボロン酸 (1.5 当量)、及び実施例 2 で得られた触媒基板 (5 mm × 5 mm) を加え、100 °C で 12 時間攪拌した。反応液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフ

20

ィー (n-ヘキサン) で精製して、目的の 3-クロロビフェニルを収率 23 % で得た。この反応に使用した触媒基板を用いて、同様に反応させると、収率 20 % で目的の 3-クロロビフェニルを得た。さらに第 3 回目を行ったところ、収率 6 % で目的の 3-クロロビフェニルを得た。

【0024】

【発明の効果】

本発明は、ガリウム砒素基板とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムが硫黄原子を介して結合した基板結合型遷移金属触媒の開発に世界で始めて成功したものであり、このような触媒活性を有する有機金属錯体を基板に固定化することができ、更に、これを触媒とした有機合成反応を行った後も金属原子が基板から切れないことも明かにし、本発明

30

の金属基板が再利用可能な触媒活性を有することを確認したものである。本発明の基板結合型遷移金属触媒を用いることにより、有機金属触媒を使用したときの問題点とされていた安全性、安定性、反応生成物に存在する微量金属の除去、廃液処理等の問題を解決することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 下田 正彦

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA11 BA27A BA27B BC72B BE27B CB59 FA03 FB02

FB03 FB14

4H039 CA29 CA41 CD10 CD20