

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-534089

(P2016-534089A)

(43) 公表日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 1/32 (2006.01)	C O 7 C 1/32	4 C O 2 3
B01J 31/22 (2006.01)	B O 1 J 31/22	Z 4 C O 6 2
B01J 23/44 (2006.01)	B O 1 J 23/44	Z 4 C 2 0 4
B01J 31/16 (2006.01)	B O 1 J 31/16	Z 4 G 1 6 9
B01J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42	Z 4 H O O 6
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-526677 (P2016-526677)	(71) 出願人	502205846
(86) (22) 出願日	平成26年7月15日 (2014. 7. 15)		サントル ナショナル ドウ ラ ルシェ
(85) 翻訳文提出日	平成28年3月11日 (2016. 3. 11)		ルシュ シアンティフィク
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/051823		フランス国 パリ セデックス 1 6 リ
(87) 国際公開番号	W02015/007990		ュ ミシエルーアンジュ 3
(87) 国際公開日	平成27年1月22日 (2015. 1. 22)	(71) 出願人	509211099
(31) 優先権主張番号	13/56964		ユニベルシテ・モンペリエ・2・シانس
(32) 優先日	平成25年7月15日 (2013. 7. 15)		・エ・テクニク
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		UNIVERSITE MONTPELL
			IER 2 SCIENCES ET T
			ECHNIQUES
			フランス国、F-34000モンペリエ、
			プラス・ユージェーヌ・バタイヨン (番地
			なし)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化学反応を実施するための特定のプラチノイド蓄積植物の使用

(57) 【要約】

本発明は、化学反応における使用のための、白金族（プラチノイド）からの金属を蓄積する植物からの灰から誘導される生成物の使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、またはロジウム (Rh) から選択される少なくとも 1 つのプラチノイドを蓄積しているグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルトアンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*))、好ましくはシロガラシ (*Sinapis alba*)、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*)、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*) から選択される属の 1 つに属する植物または植物の一部の熱処理後に出た灰の酸処理後を起源とする金属触媒を含む組成物の触媒としての使用であって、前記植物由来の金属から選択される金属、ならびに本発明の組成物にある金属が焼成前の植物由来のみであり、さらには、好ましくは触媒として薬剤を含む有機合成反応実施用の前記の植物以外の起源の金属添加の無い金属触媒としての使用。

【請求項 2】

植物または植物の一部の熱処理が、空气中で実施されることを特徴とする請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

植物または植物の一部の熱処理が、不活性ガス雰囲気、好ましくはアルゴン雰囲気下で実施されることを特徴とする請求項 1 に記載の使用。

【請求項 4】

白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、またはロジウム (Rh) から選択される少なくとも 1 つのプラチノイドを蓄積しているグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルトアンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の 1 つに属する 1 つの植物または植物の一部の空气中での熱処

理後に調製され、前記植物に由来する金属から選択される前記触媒の1種の金属又は数種の金属の少なくとも1つの単一金属剤又は多金属剤を含む組成物の使用でもあって、その組成物中に存在する前記触媒の1種の金属又は数種の金属は、熱処理前の前記植物だけに由来し、かつ前記植物以外の起源に由来する金属の添加を含まない、触媒として前記金属剤を含む有機合成反応を実施するための使用。

【請求項5】

熱処理後、酸処理に付す白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)、またはロジウム(Rh)から選択される少なくとも1つのプラチノイドを蓄積している、グリーン アロー アルム(ペルタンドラ ビルギニカ)、キュウリ(キュウリ)、ガーデン クレス(コショウソウ)、カナダモ(エロディア カナデンシス)、ハウレンソウ属(ハウレンソウ)、ホテイアオイ(ホテイアオイ)、アルファルファ(ムラサキウマゴヤシ)、トウモロコシ(トウモロコシ)、シロガラシ(シロガラシ)、カラシナ(セイヨウカラシナ)、オオムギ(オオムギ)、イラクサ(ウルティカ ディオイカ)、レイシー ファセリア(ハゼリソウ)、ダイコン(ダイコン)、ペレニアル ライグラス(ホソムギ)、イタリアン ライグラス(ネズミムギ)、かぎ状エノコログサ(セタリア ヴェルティシラータ)およびタバコ(タバコ)から選択される属の1つに属する植物または植物の一部の上記の使用であり、好ましくは酸処理が塩酸、特にガス状HCl、1N~12N HCl、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、あるいは塩酸-硝酸の混合液または酢酸-硝酸の混合液などの酸の混合液で行われ、好ましくは10~30%の高濃度で使用される、請求項1~4のいずれか1つに記載の使用。

【請求項6】

白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)から選択されるプラチノイドの少なくとも1つを含む単一金属剤又は多金属剤を含む組成物の製造方法に関し、次の工程：

a) 好ましくは室温で又は70℃台の温度のオーブンで、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)から選択されるプラチノイドの1つを蓄積したグリーン アロー アルム(green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ(*Peltandra virginica*))、キュウリ(cucumber、キュウリ(*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス(garden cress、コショウソウ(*Lepidium sativum*))、カナダモ(Canadian pondweed、エロディア カナデンシス(*Elodea canadensis*))、ハウレンソウ属(ハウレンソウ(*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ(water hyacinth、ホテイアオイ(*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ(alfalfa、ムラサキウマゴヤシ(*Medicago sativa*))、トウモロコシ(maize、トウモロコシ(*Zea mays*))、シロガラシ(white musterd、シロガラシ(*Sinapis alba*))、カラシナ(brown mustera、セイヨウカラシナ(*Brassica juncea*))、オオムギ(barley、オオムギ(*Hordeum vulgare*))、イラクサ(nettle、ウルティカ ディオイカ(*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア(lacy phacelia、ハゼリソウ(*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン(radish、ダイコン(*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス(perennial rye-grass、ホソムギ(*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス(Italian rye-grass、ネズミムギ(*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ(hooked bristlegass、セタリア ヴェルティシラータ(*Setaria verticillata*))およびタバコ(tobacco、タバコ(*Nicotiana tabacum*))から選択される属の1つに属する植物の葉、茎及び／若しくは根または植物抽出物を含むバイオマスの脱水処理、及び、所望により、

b) 任意に塩または塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合物の存在下、工程a)で得られた植物又は植物抽出物の乾燥バイオマスの粉碎、

c) オーブン中、好ましくは1以上の工程、好ましくは500~600℃で数時間、好ましくは約2時間の1工程、又は500℃未満、好ましくは350℃台の温度での第一工程および550℃台の温度での第二工程のこれらの工程のそれぞれが約3時間で行われる2工程で、工程

10

20

30

40

50

a) で得られたバイオマス又は工程 b) で得られた粉碎混合物の空气中又はアルゴン雰囲気下での熱処理、

及び、所望により、

d) 加熱後に、溶融混合物を得るために、工程 c) で得られた灰を塩又はいくつかの塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合物での処理、

及び、所望により、

e) 工程 c) で得られた灰又は工程 d) で得られた溶融混合物の酸溶液での処理、好ましくは、該酸は、好ましくは 1 M ~ 12 M の間から選択される濃度での塩酸、又は硝酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸若しくはパラ-トルエンスルホン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸または塩酸-硝酸混合物、も p 市区は酢酸-硝酸混合物のような酸の混合物から選択され、これらの酸は、好ましくは高濃度で、好ましくは 10 ~ 30 % で用いられ、所望により、処理に続いて、濾過、好ましくはセライト濾過、および得られる溶液又は懸濁液の脱水、好ましくは 120 °C で乾燥できる乾燥残渣を得るための減圧下での脱水、

及び、所望により、

f) 工程 c)、d) 又は e) で得られた生成物への強酸、好ましくは硝酸の存在下で酢酸を作用させ、減圧下での濃縮後に固体を得、次いでそれを有機溶媒、好ましくはアセトン又は酢酸エチルに採取し、蒸発後、酢酸塩の形態の生成物の製造、

及び、所望により、

g) 沈殿により式 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ の純粋な錯体を得るために、ロジウムを含む工程 e) で得られた生成物とトリフェニルホスフィンとの反応、

及び、所望により、

h) 濾過、次いでオープン中又は真空下で乾燥後、無機物もしくは有機物担体に担持された触媒を得るために、酸媒体中で、工程 c)、d)、e)、f) 又は g) で得られた生成物をモンモリロナイト K10、シリカ、アルミナ又はハイドロタルサイトから選択される無機物担体又は有機物担体、好ましくはキトサンもしくは好ましくは炭素単体との混合又は処理、

及び、所望により、

i) 工程 c)、d)、e)、f)、g) 又は h) で得られた乾燥残渣をイオン交換樹脂で完全又は部分精製、好ましくは部分精製続いて所望により、乾燥残渣を得るために得られる溶液の脱水、好ましくは減圧下での脱水、

及び、所望により、

j) 配位した試剤、好ましくは配位した触媒を得るために、マイクロ波の任意の実施の下で、工程 c)、d)、e)、f)、g)、h) 又は i) で得られた乾燥形態の生成物を、配位子、好ましくは有機配位子と反応させること

を含む、組成物の製造方法。

【請求項 7】

ステップ a) ~ c) の方法が、ロジウム蓄積植物で実施される時、溶融混合液を得るためにステップ c) で得た灰が、塩または複数の塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合液で処理されることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

葉、茎及び/又は根に会の金属を蓄積するために、グリーン アロー アルム (ペルタン ドラ ビルギニカ)、キュウリ (キュウリ)、ガーデン クレス (コショウソウ)、カナダ モ (エロディア カナデンシス)、ハウレンソウ属 (ハウレンソウ)、ホテイアオイ (ホ テイアオイ)、アルファルファ (ムラサキウマゴヤシ)、トウモロコシ (トウモロコシ)、シロガラシ (シロガラシ)、カラシナ (セイヨウカラシナ)、オオムギ (オオムギ)、イラクサ (ウルティカ ディオイカ)、レイシー ファセリア (ハゼリソウ)、ダイコン (ダイコン)、ペレニアル ライグラス (ホソムギ)、イタリアン ライグラス (ネズミムギ)、かぎ状エノコログサ (セタリア ヴェルティシラータ) およびタバコ (タバコ) から 選択される属の 1 つに属する植物が、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテ

10

20

30

40

50

ニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される1つのプラチノイドで汚染された廃液の存在下で栽培されることを特徴とする請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】

プラチノイド蓄積植物と接触させる前にpHが好ましくは2と6との間の溶液を得るために、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される1つのプラチノイドで汚染された廃液が、好ましくは塩酸、硝酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、好ましくは硝酸単独から選択される酸で処理されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

10

【請求項10】

グリーンアローアルム（ペルタンドラビルギニカ）、キュウリ（キュウリ）、ガーデンクレス（コショウソウ）、カナダモ（エロディアカナデンシス）、ハウレンソウ属（ハウレンソウ）、ホテイアオイ（ホテイアオイ）、アルファルファ（ムラサキウマゴヤシ）、トウモロコシ（トウモロコシ）、シロガラシ（シロガラシ）、カラシナ（セイヨウカラシナ）、オオムギ（オオムギ）、イラクサ（ウルティカディオイカ）、レイシーファセリア（ハゼリソウ）、ダイコン（ダイコン）、ペレニアルライグラス（ホソムギ）、イタリアンライグラス（ネズミムギ）、かぎ状エノコログサ（セタリアヴェルティシラータ）およびタバコ（タバコ）から選択される属の1つに属する植物の作物が、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液が供給された殺菌培地で栽培されるか、または汚染された廃液中で水耕栽培か空中栽培されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

20

【請求項11】

植物が、主として水と肥料で構成する成長用溶液において約2週間、次に主として廃液と肥料で構成される成長用溶液において約2週間、非汚染砂で栽培されることを特徴とする白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液が供給された殺菌培地で栽培されるグリーンアローアルム（ペルタンドラビルギニカ）、キュウリ（キュウリ）、ガーデンクレス（コショウソウ）、カナダモ（エロディアカナデンシス）、ハウレンソウ属（ハウレンソウ）、ホテイアオイ（ホテイアオイ）、アルファルファ（ムラサキウマゴヤシ）、トウモロコシ（トウモロコシ）、シロガラシ（シロガラシ）、カラシナ（セイヨウカラシナ）、オオムギ（オオムギ）、イラクサ（ウルティカディオイカ）、レイシーファセリア（ハゼリソウ）、ダイコン（ダイコン）、ペレニアルライグラス（ホソムギ）、イタリアンライグラス（ネズミムギ）、かぎ状エノコログサ（セタリアヴェルティシラータ）およびタバコ（タバコ）から選択される属の1つに属する植物の栽培のための請求項6に記載の方法。

30

【請求項12】

植物が、主として水と肥料で構成する成長用溶液において約2週間、次に主として廃液で構成される成長用溶液において少なくとも1週間、水耕栽培されることを特徴とする白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液が供給された殺菌培地で栽培されるグリーンアローアルム（ペルタンドラビルギニカ）、キュウリ（キュウリ）、ガーデンクレス（コショウソウ）、カナダモ（エロディアカナデンシス）、ハウレンソウ属（ハウレンソウ）、ホテイアオイ（ホテイアオイ）、アルファルファ（ムラサキウマゴヤシ）、トウモロコシ（トウモロコシ）、シロガラシ（シロガラシ）、カラシナ（セイヨウカラシナ）、オオムギ（オオムギ）、イラクサ（ウルティカディオイカ）、レイシーファセリア（ハゼリソウ）、ダイコン（ダイコン）、ペレニアルライグラス（ホソムギ）、イタリアンライグラス（ネズミムギ）、かぎ状エノコログサ（セタリアヴェルティシラータ）およびタバコ（タバコ）

40

50

から選択される属の1つに属する植物の栽培のための、請求項6に記載の方法。

【請求項13】

植物の根の中の金属濃度が、白金では40と8,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間で、パラジウムでは1,100と32,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間で、ロジウムでは30と1,900 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間であることを特徴とする、グリーン アロー アルム（ペルタンドラ ビルギニカ）、キュウリ（キュウリ）、ガーデン クレス（コショウソウ）、カナダモ（エロディア カナデンシス）、ホウレンソウ属（ホウレンソウ）、ホテイアオイ（ホテイアオイ）、アルファルファ（ムラサキウマゴヤシ）、トウモロコシ（トウモロコシ）、シロガラシ（シロガラシ）、カラシナ（セイヨウカラシナ）、オオムギ（オオムギ）、イラクサ（ウルティカ ディオイカ）、レイシーファセリア（ハゼリソウ）、ダイコン（ダイコン）、ペレニアル ライグラス（ホソムギ）、イタリアン ライグラス（ネズミムギ）、かぎ状エノコログサ（セタリア ヴェルティシラータ）およびタバコ（タバコ）から選択される属の1つに属する植物の栽培のための、請求項6～10のいずれか1つに記載の方法。

10

【請求項14】

請求項1に記載の植物または植物の一部を熱処理した後に得られる灰の酸処理後に由来の金属触媒を含む組成物の、触媒として使用後に取得した反応混合物の水相が、前記の植物を用いた根による濾過でリサイクルされることを特徴とする、請求項8～13のいずれか1つに記載の上記の方法。

【請求項15】

グリーン アロー アルム（green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ（*Peltandra virginica*））、キュウリ（cucumber、キュウリ（*Cucumis sativus*））、ガーデン クレス（garden cress、コショウソウ（*Lepidium sativum*））、カナダモ（Canadian pondweed、エロディア カナデンシス（*Elodea canadensis*））、ホウレンソウ属（ホウレンソウ（*Spinacia oleracea*））、ホテイアオイ（water hyacinth、ホテイアオイ（*Eichhornia crassipes*））、アルファルファ（alfalfa、ムラサキウマゴヤシ（*Medicago sativa*））、トウモロコシ（maize、トウモロコシ（*Zea mays*））、シロガラシ（white musterd、シロガラシ（*Sinapis alba*））、カラシナ（brown mustera、セイヨウカラシナ（*Brassica juncea*））、オオムギ（barley、オオムギ（*Hordeum vulgare*））、イラクサ（nettle、ウルティカ ディオイカ（*Urtica dioica*））、レイシーファセリア（lacy phacelia、ハゼリソウ（*Phacelia tanacetifolia*））、ダイコン（radish、ダイコン（*Raphanus sativus*））、ペレニアル ライグラス（perennial rye-grass、ホソムギ（*Lolium perenne*））、イタリアン ライグラス（Italian rye-grass、ネズミムギ（*Lolium multiflorum*））、かぎ状エノコログサ（hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ（*Setaria verticillata*））およびタバコ（tobacco、タバコ（*Nicotiana tabacum*））から選択される属の1つに属する少なくとも1つのプラチノイド蓄積可能植物が、汚染された廃液と一緒に給水された殺菌された媒体で栽培、または汚染された廃液中で水耕栽培されることを特徴とする白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウムから選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液の除染方法。

20

30

【請求項16】

鈴木(Suzuki)反応、ヘック(Heck)反応、蘭頭(Sonogashira)反応のような炭素-炭素結合形成反応； π -アリル錯体でのエナミンの求核付加反応、ブッフワルド(Buchwald)-ハートウィッグ(Hartwig)タイプの反応、カルボニル化反応およびエン反応、ワッカー(Wacker)-辻(Tsuji)酸化、アルコールの酸化、オレフィンおよびニトロとニトリル化合物の還元、オレフィンおよびアルキンのヒドロシリル化、アリル異性化から選択される触媒作用での官能基変換に関する有機合成反応実施のための請求項のいずれか一項に記載の少なくとも1つの金属または好ましくは多金属触媒を含む組成物についての請求項1～5のいずれか1つに記載の使用。

40

【請求項17】

鈴木反応、ヘック反応、蘭頭反応、オレフィンおよびニトロとニトリル化合物の還元から選択される触媒作用での官能基変換に関する有機合成反応実施に関するこれらの請求項

50

のいずれか 1 つに記載の、少なくとも 1 つの金属または好ましくは多金属触媒を含む組成物の請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の使用。

【請求項 18】

1 つの金属または好ましくは多金属触媒、好ましくは鈴木反応、ヘック反応、菌頭反応、オレフィンおよびニトロ化合物の還元から選択される触媒作用での官能基変換に関する有機合成反応実施について請求項のいずれか一項に記載の組成物に含まれるパラジウムが極めて低い用量で、例えば Pd は少なくとも 0.001mol% と 0.15mol% との間、好ましくは少なくとも 0.0025mol% のオーダーで使用することを特徴とする請求項 1～5、および 15 または 17 のいずれか 1 つに記載の使用。

【請求項 19】

10

触媒作用での官能基変換に関する有機合成反応の実施に使用される少なくとも単一または多金属薬剤を含む組成物において金属濃度が、白金の場合は 600 と 120,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間で、パラジウムの場合は 5,000 と 180,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ との間で、ロジウムの場合は 30 と 22,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学反応を実施するための白金族の金属（プラチノイド（platinoid））を蓄積する植物の使用に関する。

【背景技術】

20

【0002】

土壌は、食品生産物及び水質をもっぱら決定する重要な機能を果たすことから、金属、半金属、工業及び農業の有機廃棄物と排出、又は放射性同位元素により汚染された土壌の生物学的除染ならびに金属残留物で汚染された廃液の処理は、非常に重要な問題である。

【0003】

種々の異なる汚染物質のうち、重金属は土壌中では生物分解性でなく、かつ濃縮されるので、最も有害な化合物である。例えばニッケルが特に資源開発されている地域について、一番近い地域は、例えば、フランス、ベルギー、ルクセンブルク、スイスアルプス低部のジュラ山脈、又はピレネー山脈であり、また、より遠い地域は、例えばニューカレドニアである。ほかにも、ガボン、マリ、南アフリカ等のアフリカ諸国や、メキシコ、中国、インド又はオーストラリアも良い例として挙げられる。

30

【0004】

土壌を除染する技術は、緩衝剤及び汚染物質の処理剤として重要な役割を有し、これは異成分からなり、複雑でかつ動的な手段であるから、開発が困難である。

【0005】

種々のフィトレメディエーション（phytoremediation）（植物抽出（phytoextraction））、植物分解（phytodegradation）、植物安定化（phytostabilization）、植物促進（phytostimulation）、植物変換（phytotransformation）、植物揮発（phytovolatilization）及び根によるろ過（rhizofiltration）の異なる技術が、現在開発されている（Terry, N. 及び Banuelos G. 編, Phytoremediation of contaminated soil in water, Lewis Publishers, Boca Raton, Fl.2000）。

40

【0006】

CNR S は、重金属の存在下で成長できる（用語耐性が用いられている）植物で汚染土壌を中耕することからなる植物安定化の技術を研究している（Frerot ら、Specific interactions between local metallicolous plants improve the phytostabilization of mine soils, Plant and Soil, 282, 53-65, 2006）。用いられたこれらの植物種のいくつかは、それらの液胞中に大量の金属を蓄積する際立った特徴を有する（用語超蓄積植物が用いられている）。したがって、これは植物抽出の問題になる。

【0007】

上記のチームは、特に 2 つの植物について研究しており：アブラナ科に属するそのうち

50

の1つ、グンバイナズナ (*Thlaspi caerulescens* (別名: (*Noccaea caerulescens*))) は、亜鉛、カドミウム、ニッケルの耐性及び超蓄積の顕著な特性を有する。地上部(葉及び茎)にこれらを濃縮する。

【0008】

この植物は、通常の植物のそれよりも100倍高い濃度で亜鉛を貯蔵できる。さらに、これらの2つの金属の濃度が低い土壌であっても、亜鉛及びカドミウムを地上組織に抽出して濃縮できる。

【0009】

Zn^{2+} および Cd^{2+} ならびにその他の金属に対するそれらの通常でない耐性に加えて、超蓄積植物は、金属を抽出し、それらを地上部に移送させることができ、そこでそれらは濃縮される。この事実で、非蓄積植物とは違って、その根は非常に低い重金属を含有する。採集可能部位における耐性/蓄積/濃縮のこの3つの特性により、これらは、実際に適切なフィトリメディエーションツールとなる。

【0010】

その上、重金属は、顕著な活性化エネルギーを必要とする化学変換を行うために必要不可欠な触媒として有機化学で通常用いられる。したがって、触媒の役割は、エネルギーバリアを低くすることである。

【0011】

それらの作用様式はしばしば、それらのルイス酸の特性に基づいている。塩化亜鉛は、最もよく用いられるものの1つであり、多数の工業的及び実験室での反応に必要不可欠である。これはまた、多数の求電子芳香族置換を触媒するために複素環有機化学においても頻繁に用いられる。

【0012】

これは、ルーカス試薬を用いる第1級アルコールの水素化、アセタール化、アルドール化反応又はディールスーアルダー型付加環化反応などを行うために選択される触媒でもある。

【0013】

触媒はまた、応用分野が多岐にわたり、経済生活の異なる領域(電池、燃料電池及び蓄電池、分光学的装置の検出器、冶金、溶接など)で直接的に関与している分析電気化学、電気冶金及び固液抽出においても非常に有用である。。

【0014】

2011年6月3日に公開された国際出願公報WO2011/064462及び国際出願公報WO2011/064487において、Grison教授とEscarre博士の発明は、明細書及び特許請求の範囲に記載されており、特に亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)又は銅(Cu)の中から選択されるM(II)型の少なくとも1種の金属を蓄積した焼成植物又は焼成植物の一部の使用に関するものであり、少なくとも1つの金属触媒を含有する組成物を調製するためであり、前記植物に由来するM(II)型の前記金属であり、前記組成物がクロロフィルを含まず、前記触媒が関与する有機合成反応の実施を可能にするための使用に関している。

【0015】

前記の植物種は、グンバイナズナ (*Thlaspi caerulescens*) (現在ノカエア カエルレセンス (*Noccaea caerulescens*) 及びアンシリス ブルネラリア (*Anthyllis vulneraria*) と呼ばれている)に加えて、国際出願公報WO2011/064487は、有機化学に使用可能な触媒を調製するための重金属超蓄積体であるその他の多数の金属耐性植物 (metallophyte plants) の使用を記載している。

【0016】

それ故、国際出願公報WO2011/064487に記載された発明は、上記のように特に亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)又は銅(Cu)から特に選択される、M(II)型の少なくとも1つの金属を蓄積した焼成植物又は焼成植物の一部の使用に関し、上記の植物が、アブラナ科、特にグンバイナズナ属 (*Thlaspi*、(別名: ノカエア (*Nocaea*))) の

10

20

30

40

50

種、特にティー．ゲシンゲンス (*T. goesingense*)、ティー．タトレンス (*T. tatrense*)、ティー．ロトゥンジフォルム (*T. rotundifolium*)、ティー．プレコックス (*T. praecox*)、シロイヌナズナ属 (*Arabidopsis*) の種、特にアラビドプシス ハレリー (*Arabidopsis hallerii*) 及びイワナズナ属 (*Alyssum*) の種、特にエー．ベルトロニー (*A. bertolonii*)、エー．セルピリフォルム (*A. serpyllifolium*)、マメ科 (*Fabaceae*)、アカテツ科 (*Sapotaceae*)、特にセベルティア アクミナタ (*Sebertia acuminata*)、プランコネラ オキシエドゥラ (*Planchonella oxyedra*) の種、ヒルガオ科 (*Convolvulaceae*)、特にイポメア アルピナ (*Ipomea alpina*) の種、アカネ科 (*Rubiaceae*)、特にサイコトリア ドウアレイ (*Psychotria douarrei*) の種、特にピー．コスチベニア (*P. costivenia*)、ピー．クレメンティス (*P. clementis*)、ピー．ヴァンヘルマニー (*P. vanhermanii*)、クノニア科 (*Cunoniaceae*)、特にゲイソイス属 (*Geissois*)、ゴマノハグサ科 (*Scrophulariaceae*)、特にバコパ属 (*Bacopa*) の種、特にオトメアゼナ (*Bacopa monnieri*)、藻類、特に紅藻 (red algae)、特に紅藻植物 (rhodophytes)、より具体的にロドフィタ ボストリキア (*Rhodophyta bostrychia*)、緑藻類 (green algae) 又は褐藻類 (brown algae) から選択される。

【0017】

この事実により、植物性廃棄物は直接回収され、「環境に優しい」触媒又は従来とは異なった試薬に変換される。

【0018】

2012年3月6日に出願した、未公開のフランス特許出願第12/52045号明細書において、Grison教授、研究者Escande及びLosfeldは、マンネングサ属 (*Sedum*) に属するいくつかの他の植物及び異なる植物ポテンティラ グリフィスィ (*Potentilla griffithii*) が異なる重金属を超蓄積するための金属耐性特性を有しており、これらを特に、有機化学の触媒における使用を興味深くすることを予想外に示した。

【0019】

マンネングサ属の植物は、ベンケイソウ (*Crassulaceae*) 科に属する多肉植物であり、400を超える種から成る。それらは、解放環境において、かつ厳しい条件下で、やせた乾燥土壌、で生長する自然な能力を有する。それらの葉組織は多肉質で栽培しやすい。

【0020】

それらのうちの3種は、亜鉛とカドミウムを抽出する普通ではない特性を発達させた。セダム プラムビジンシコラ (*Sedum plumbizincicola*) 及びセダム ジニアナム (*Sedum jinianum*) は、中国南部と東部の汚染土壌から亜鉛を抽出する特に顕著な能力を有する。それらは、植物抽出の実際の可能性を有し、「プラムビジンシコラフォー (plumbizincicolafor)」として記載されている。

【0021】

しかしながら、触媒としてのこれら植物の抽出物の応用は、以前には記載されておらず、フランス特許出願第12/52045号の主題である。

【0022】

次いで、Grison教授のチームは、マンガンのような鉱物種を含む土壌の豊さが、また植物群落の漸進的な適応の基礎となり得、それらの植物群は、特にマンガン ($Mn(II)$) のような微量元素元素に耐性ができて超蓄積体になり得ることを見出した。

【0023】

以下は、マンガン超蓄積体種を含む植物属の例である：

シマテイカズラ属 (*Alyxia*)、アカウキクサ属 (*Azolla*)、ベアウブレア属 (*Beauprea*)、ベアウブレオプシス属 (*Beaupreopsis*)、カンコモドキ属 (*Bridelia*)、タヌキマメ属 (*Crotalaria*)、コシダ属 (*Dicranopteris*)、ヤブレガサウラボシ属 (*Dipteris*)、フトモモ属 (*Eugenia*)、フクギ属 (*Garcinia*)、ウラジロ属 (*Gleichenia*)、ゴッシア属 (*Gossia*)、ハゴロモノキ属 (*Grevillea*)、マカダミア属 (*Macadamia*)、ニシキギ科 (*Maytenus*)、マツ属 (*Pinus*)、スペルマコン属 (*Spermacone*)、ステノカルプス属 (*Stenocarpus*) 及びヴィロチア属 (*Virotia*)。

【0024】

したがって、これらの金属耐性植物種は、これらの葉状組織中に、マンガン（乾燥成分として）110,000 ppmまで濃縮することができる。有機物が枯渇し、乾燥状態にさらされ、侵食された採掘現場におけるこれら植物の生長能力は、これら植物種を徹底的な採掘操業により激しく損なわれた用地の環境修復に非常に有用とする。

【0025】

このような植物種、例えばハゴロモノキ属のような栽培は、環境修復に加えて用途を有する。これらは新しいルイス酸触媒の主成分であり、高性能の酸化剤であり、その反応性は、マンガンの酸化度及び媒体の組成を制御することで調製でき得る。環境危機及び欧州の化学的規制が厳しいこととの関連で、環境的に持続可能な穏やかな新規の効果的な酸化システムの開発は現実的な機会である。

10

【0026】

触媒及び酸化システムの処理及び調製は、実施が容易で簡単で、また環境に優しく、かつ生態学的制約に適合する。

【0027】

これらの植物の使用が、まだ公開されていないフランス出願FR 12 / 571 35に記載され、クレームされている。

【0028】

次いで、まだ公開されていない欧州特許出願第EP 13 305 208号において、Grisson教授のチームは、サイコトリア ドウアレイ、ゲイソイス プルイノサ (Geisos Prunosa)、アリスム ムラレ (Alyssum murale)、グンバイナズナおよびアンティリス プルネラリアから選択される特定の植物が、大量のニッケル (Ni) を蓄積する性質を有し、有機化学で用いることができる触媒を調製するのに用いることができることを発見した。

20

【0029】

さらに、プラチノイドの化学は、有機合成にとって極めて重要な分野、すなわち貴金属：白金、パラジウム、オスミウム、インジウム、ルテニウムおよびロジウムによって触媒される反応の分野を表す。化学のこの分野は、ファインケミカル部門：薬学、農業食品、農業化学、化粧品および香料に不可欠である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0030】

しかしながら、天然資源の入手方法が重要な問題になっている。すなわち、それらは、しばしば政情が不安定である限られた数の国に主に集中しており、世界中の天然資源が世界的に枯渇してきているか、または抽出がエネルギーコストの上昇に寄与している。この一般的な背景が、製造コストの記録的な上昇をもたらしている。

【0031】

そのような状況に直面し、画期的なりサイクル方法がプラチノイドにかなりの重要性を与えている。

【0032】

前記出願の発明者らは、小塊に砕かれた採掘現場での又は汚染された水性の環境中の金属カチオンを蓄積する植物を栽培し、次いで触媒化学のためにそれらを回収することが、2つの重要な困難性を解決することを可能にすることを示した：
— バイオ起源の触媒は、単純な濾過および洗浄によって回収することができ、それゆえそれらは再生利用可能であるので、非常に有益な不均一系触媒の開発を可能にする。
— それらの性能は、それらの可溶性同族体の性能と類似しているか、又はそれ以上である。

40

【0033】

これらの結果は、触媒化学の分野での真の革命を表す。それらはまた採掘活動後または工業廃液の処理の生態学的問題および環境問題を克服するための非常に魅力的な解決を構成する。

50

【課題を解決するための手段】

【0034】

本願の発明者らは、本願全部の方法をプラチノイドの化学に拡張することができることを示した。本結果は、化学触媒反応および環境に優しい化学の分野に新しい可能性を広げる。経済的かつ戦略的挑戦が考慮されるべきである。それらは欧州経済に不可欠である。

【0035】

白金 (Pt)、パラジウム (Pd) およびロジウム (Rh) は、プラチノイド群 (PGEs) の一部を形成する 3 元素である。これらは地殻中に低い量、Pt の場合 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pd の場合 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ および Rh の場合 $0.0001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ で存在する元素であるが、20 世紀の後半以来、その開発は増加が止まらない。この増加は、特に、車の触媒コンバーターへの導入に起因し、さらには触媒としての例外的な特性の実証に原因がある。再利用は、PGEs の世界的生産のまだ一部分でしかないが、それらの工業生産の時価を生じるので、これはさらに開発する価値がある代替ルートである。

【0036】

一方、PGEs の世界的生産および消費の増加で、全てのレベル、空気、水および土壌における PGE 汚染をもたらす環境へのそれらの排出 (車の排気ガス、工業および医療廃液) の増加が観察されている。

【0037】

したがって、本願の第 1 の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも 1 種を蓄積したグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ハウレンソウ属 (ハウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked brist legrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の 1 つに属する 1 つの植物または植物の一部の熱処理の後における使用であって、少なくとも 1 つの単一金属剤又は多金属剤を含む組成物を調製するためであり、前記金属剤の金属は、前記植物に由来する金属から選択される 1 種の金属又は数種の金属であり、前記組成物は、実質的に有機物が欠乏している、触媒として前記金属剤を含む有機合成反応を実施するための使用である。

【0038】

本発明の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも 1 種を蓄積したグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ハウレンソウ属 (ハウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))

、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシーファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*))、好ましくはシロガラシ、セイヨウカラシナ、ネズミムギから選択される属の1つに属する1つの植物または植物の一部の熱処理後に得られる灰の酸処理後に起源がある金属触媒を含む組成物の触媒としての使用でもあって、前記植物に由来する金属から選択される前記触媒の1種の金属又は数種の金属、および本発明の組成物中に存在する前記触媒の1種の金属又は数種の金属は、焼成前の前記植物だけに由来し、好ましくは前記植物以外の起源に由来する金属の添加なしでの触媒として前記金属剤を含む有機合成反応を実施するための使用でもある。

【0039】

本発明の主題は、植物又は植物の一部の熱処理が空気中で行われることを特徴とする前記の使用でもある。

【0040】

本発明の主題は、植物又は植物の一部の熱処理が不活性ガス、好ましくはアルゴン雰囲気下で行われることを特徴とする前記の使用でもある。

【0041】

本発明の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも1つを蓄積したグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ハウレンソウ属 (ハウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシーファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つに属する1つの植物または植物の一部の熱処理後に調製される、少なくとも1つの単一金属剤又は多金属剤を含む組成物の使用でもあって、その組成物の1種の金属又は数種の金属は前記植物に由来する金属から選択される触媒として前記金属剤を含む有機合成反応を実施するための使用でもある。

【0042】

本発明の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも1つを蓄積したグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))

)、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (*water hyacinth*、ホテイアオイ (*Eicchornia crassipes*))、アルファルファ (*alfalfa*、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (*maize*、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (*white musterd*、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (*brown mustera*、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (*barley*、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (*nettle*、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシーファセリア (*lacy phacelia*、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (*radish*、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (*perennial rye-grass*、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (*Italian rye-grass*、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (*hooked bristlegrass*、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (*tobacco*、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つに属する1つの植物または植物の一部の空気中での熱処理後に調製される、少なくとも1つの単一金属剤又は多金属剤を含む組成物の使用でもあって、前記植物に由来する金属から選択される前記触媒の1種の金属又は数種の金属、および本発明の組成物中に存在する前記触媒の1種の金属又は数種の金属は、熱処理前の前記植物だけに由来し、かつ前記植物以外の起源に由来する金属の添加なしでの触媒として前記金属剤を含む有機合成反応を実施するための使用でもある。

【0043】

本発明の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも1つを蓄積したグリーン アロー アルム (*green arrow arum*、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (*cucumber*、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (*garden cress*、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (*Canadian pondweed*、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (*water hyacinth*、ホテイアオイ (*Eicchornia crassipes*))、アルファルファ (*alfalfa*、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (*maize*、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (*white musterd*、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (*brown mustera*、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (*barley*、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (*nettle*、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシーファセリア (*lacy phacelia*、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (*radish*、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (*perennial rye-grass*、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (*Italian rye-grass*、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (*hooked bristlegrass*、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (*tobacco*、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属から選択される1つの植物または植物の一部の熱処理、続く酸処理後の上記の使用でもあって、酸処理が、好ましくは塩酸、特にガス状または水性 HCl で、好ましくは 1 N ~ 12 N の間で選択される濃度で、硫酸、酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸またはパラ-トルエンスルホン酸、これらの酸は、好ましくは高濃度で、好ましくは 10 ~ 30 % で用いられて行われることを特徴とする。

【0044】

本発明の主題は、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも1つを蓄積したグリーン アロー アルム (*green arrow arum*、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (*cucumber*、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (*garden cress*、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (*Canadian pondweed*、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (*water hyacinth*、ホテイアオイ (*Eicchornia crassipes*))、アルファルファ (*alfalfa*、ムラサ

キウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属から選択される 1 つの植物または植物の一部の熱処理、続く酸処理後の上記の使用でもあって、酸処理が、好ましくは塩酸、特にガス状 HCl、1 N ~ 12 N HCl、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、パラ-トルエンスルホン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸又は酸の混合物、例えば塩酸-硝酸混合物もしくは酢酸-硝酸混合物、好ましくは高濃度で、好ましくは 10 ~ 30 % で用いられて行われることを特徴とする。

【0045】

上記の植物の熱処理によって得られる灰の酸処理はまた、溶融混合物を得るために、1 つの塩又はいくつかの塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合物でのこれらの塩での処理が先行し、次いで溶融混合物が前記の酸で処理される得る。本願による使用がロジウムを蓄積する植物又は植物の一部を用いて行われるとき、好ましくは、灰の塩での処理が用いられる。

【0046】

本発明の主題はまた、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの少なくとも 1 つを含む単一金属剤又は多金属剤を含む組成物の製造方法に関し、次の工程：

【0047】

a) 好ましくは室温で又は 70 °C 台の温度のオーブンで、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd) またはロジウム (Rh) から選択されるプラチノイドの 1 つを蓄積したグリーン アロー アルム (green arrow arum、ベルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデシス (*Elodea canadensis*))、ハウレンソウ属 (ハウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の 1 つに属する植物の葉、茎及び／若しくは根または植物抽出物を含むバイオマスの脱水処理、

【0048】

及び、所望により、

b) 任意に塩または塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合物の存在下、工程 a) で得られた植物又は植物抽出物の乾燥バイオマスの粉碎、

【0049】

c) オープン中、好ましくは1以上の工程、好ましくは500～600℃で数時間、好ましくは約2時間の1工程、又は500℃未満、好ましくは350℃台の温度での第一工程および550℃台の温度での第二工程のこれらの工程のそれぞれが約3時間で行われる2工程で、工程a) で得られたバイオマス又は工程b) で得られた粉碎混合物の空气中又はアルゴン雰囲気下での熱処理、

【0050】

及び、所望により、

d) 加熱後に、溶融混合物を得るために、工程c) で得られた灰を塩又はいくつかの塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムと二硫酸カリウムの混合物での処理、

10

【0051】

及び、所望により、

e) 工程c) で得られた灰又は工程d) で得られた溶融混合物の酸溶液での処理、好ましくは、該酸は、好ましくは1M～12Mの間から選択される濃度での塩酸、又は硝酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、ギ酸、シュウ酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸若しくはパラ-トルエンスルホン酸であり、これらの酸は、好ましくは高濃度で、好ましくは10～30%で用いられ、所望により、処理に続いて、濾過、好ましくはセライト濾過、および得られる溶液又は懸濁液の脱水、好ましくは120℃で乾燥できる乾燥残渣を得るための減圧下での脱水、

【0052】

20

及び、所望により、

f) 工程c)、d) 又はe) で得られた生成物への強酸、好ましくは硝酸の存在下で酢酸を作用させ、減圧下での濃縮後に固体を得、次いでそれを有機溶媒、好ましくはアセトン又は酢酸エチルに採取し、蒸発後、酢酸塩の形態の生成物の製造、

【0053】

及び、所望により、

g) 沈殿により式 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ の純粋な錯体を得るために、ロジウムを含む工程e) で得られた生成物とトリフェニルホスフィンとの反応、

【0054】

及び、所望により、

h) 濾過、次いでオープン中又は真空下で乾燥後、無機物もしくは有機物担体に担持された触媒を得るために、酸媒体中で、工程c)、d)、e)、f) 又はg) で得られた生成物をモンモリロナイトK10、シリカ、アルミナ、ハイドロタルサイト、活性炭から選択される無機物担体又は有機物担体、好ましくはキトサンと混合又は処理、

30

【0055】

及び、所望により、

i) 工程c)、d)、e)、f)、g) 又はh) で得られた乾燥残渣をイオン交換樹脂で部分精製、続いて所望により、乾燥残渣を得るために得られる溶液の脱水、好ましくは減圧下での脱水、

【0056】

40

及び、所望により、

j) 配位した試剤を得るために、任意のマイクロ波の下で、工程c)、d)、e)、f)、g)、h) 又はi) で得られた乾燥形態の生成物を、配位子、好ましくは有機配位子と反応させること
を含むことを特徴とする。

【0057】

方法の工程d) において、工程c) で得られた灰と酸塩との間の溶融混合物を任意に得ることは、好ましくは、ロジウムを蓄積する植物又は植物の一部を用いて行われる。

【0058】

それゆえ、本発明の特定の主題は、方法の工程a)～c) が、ロジウム-蓄積植物を用

50

いて行われるとき、溶融混合物を得るために、工程 c) で得られる灰が、1つの塩又はいくつかの塩の混合物、好ましくは塩化ナトリウムおよび二硫酸カリウムの混合物で処理されることを特徴とする方法である。

【0059】

優先的にかつ本願に対して限定を構成することなく、プラチノイド蓄積バイオマス由来の触媒は次のようにして製造される：

1) パラジウムまたは白金を用いる触媒の具体的な製造

・バイオマスの処理：タイプ1の触媒：Eco-Pd_{cat1}およびEco-Pd_{cat2}

採取した葉、茎又は好ましくはその根を、室温でまたはオーブン（70℃）中で脱水した。有機物を破壊するために、得られた乾燥マスは、空气中（Eco-Pd_{cat1}）又はアルゴン下（Eco-Pd_{cat2}）、2時間、550℃で熱処理に付される。触媒、Eco-Pd_{cat1}およびEco-Pd_{cat2}、多金属種と有機物との混合物は、触媒の製造のための次の操作を目的として直接用いられるか又は保存される。

【0060】

・バイオマスに由来するEco-Pd_{cat1}およびEco-Pd_{cat2}の酸処理：タイプ2の触媒：Eco-Pd_{cat3}およびEco-Pd_{cat4}

バイオマスの熱処理後に得られたEco-Pd_{cat1}およびEco-Pd_{cat2}の触媒を、マグネチックスターラーを備えた三角フラスコ中に導入し、次いで、塩酸が用いられるときは1~12Mの間に含まれる濃度を有する酸溶液を攪拌下に徐々に導入する。硝酸又は硫酸のようなその他の酸は、高濃度、好ましくは10~30%で用いることができる。

一般的に、Eco-Pd_{cat1}又はEco-Pd_{cat2}の10 gに対して100 mLの酸溶液を用いる。得られる懸濁液を、攪拌下に24時間、加熱還流する。次いで、混合物をセライト濾過し、得られる溶液を、触媒の固体が得られるまで、減圧下の蒸発により濃縮する。これを回収し、次いで、固体マスが安定化するまで、オーブン（120℃）中で乾燥する。次いで、この触媒をデシケーター中で保存する。

【0061】

・対イオンの変更：アセテートの形成：タイプ3の触媒：Eco-Pd_{cat5}およびEco-Pd_{cat6}

特に、有機溶媒に、より可溶性であるアセテートの形態の触媒を形成するため、前記の処理に従って得られたEco-Pd_{cat3}又はEco-Pd_{cat4}から出発して対イオン交換を行うことが可能である。一般的に、100 mgのEco-Pd_{cat3}を、マグネチックスターラーを備えたフラスコ中に導入し、次いで、95%酢酸10 mLおよび硝酸（65%）60 μLを加える。得られる溶液を還流で3時間攪拌する。次いで、オレンジ色の固体が得られるまで、これを減圧下に濃縮する。この固体を、アセトン又は酢酸エチルのような溶媒中に採取する。この有機相の蒸発が、アセテートの形態で得られる触媒をもたらす。

【0062】

・無機物担体に担持された触媒：タイプ4の触媒

触媒を担持するために、異なる無機物担体が用いられ、それゆえに担体上の触媒を製造することができる。一般的に、モントモリロナイトK10、シリカ、アルミナまたはハイドロタルサイトが担体として用いられている。1 gの無機物担体を、マグネチックスターラーを備えたフラスコ中に導入し、50 mgのタイプ2または3の触媒を加える。10 mLの水を加え、次いで、得られる懸濁液を室温で5時間攪拌する。次いで、これを濾過し、固体を5×10 mLの蒸留水で洗浄し、次いで、これを集め、オーブン（120℃）中で一晚乾燥する。その質量が安定化した時点で、得られる触媒をデシケーター中で保存する。

【0063】

、

・有機物担体に担持された触媒：タイプ5の触媒

触媒は、有機固体、特にキトサン誘導体のような天然起源の有機固体に担持されることもできる。これは、次の手順によるキトサンから出発する有機担体の製造を含む：15 mLのメタノール、1 gのキトサン、1.6 g(15 mmol)の2-ピリジンカルボキサルデヒド、1.5 mL(26 mmol)の濃酢酸を、マグネチックスターラーを備えたフラスコ中に導入する。混合物

を窒素 (dinitrogen) 気流下で攪拌下、10時間加熱還流する。次いで、混合物を濾過し、残留固体を水 (25 mL)、エタノール (25 mL)、次いでアセトン (25 mL) で洗浄し、次いで真空下、60℃で3時間乾燥した。

【0064】

次いで、この固体を、次の手順により製造される触媒の担体として用いる：前記で製造された100 mgの有機担体、10 mgのタイプ2の触媒および10 mLのアセトンを、マグネチックスターラーを備えたフラスコに導入する。混合物を室温で48時間攪拌し、次いで濾過し、水 (25 mL)、エタノール (25 mL)、次いでアセトン (25 mL) で洗浄し、次いで真空下、60℃で3時間乾燥した。

【0065】

・有機還元性酸、ギ酸またはシュウ酸で処理した触媒：タイプ6の触媒：Eco-Pd_{cat7}およびEco-Pd_{cat8}

対応する根の400℃の熱処理によって得られた、5 gのEco-Pd_{cat1}又はEco-Pd_{cat2}を150 mLのギ酸に分散させる。その溶液を90℃で攪拌する。その溶液は非常に急速に色が濃くなる。30時間攪拌後、反応混合物をセライト濾過する。淡黄色の溶液および黒色の残留固体が単離され、取り分けられる。部分的にパラジウム(0)から構成される固体残渣を沸騰水で洗浄する。3.210 gの黒色固体をICP MSにより分析する。それは9.1%のパラジウムから構成される。

【0066】

・シクロオクタジエンで配位した触媒：タイプ7の触媒

10 mgのEco-Pd_{cat3}および200 μlの37% HClを5 mLのフラスコに導入した。淡黄色の懸濁液となったとき、2 mLのエタノールおよび60 μlのシクロオクタジエンを加える。窒素下で濃縮、3×2 mLの酢酸エチルで洗浄および硫酸ナトリウムで乾燥後、媒体を真空下に濃縮する。5.6 mLの鮮黄色の油状物を10 mLのアセトン中に保存する。ICP MS分析は463 ppmのPdを示す。

【0067】

・還元前に塩酸、硝酸および活性炭の混合物で処理した触媒：タイプ8の触媒：Eco-Pd_{cat8}およびEco-Pd_{cat9}

一般的に、10 gのタイプ2の触媒を20 mLの濃塩酸と50 mLの水に可溶化させる。その溶液を、100 mLの水で希釈し、次いで、予め2時間、10%硝酸溶液で活性化し、洗浄し、濾過してオーブン中100℃で乾燥した90 gの炭素に注いだ。その混合物を攪拌し、水浴、次いでオーブン中100℃で乾燥した。その固体(約100 g)を、塩化カルシウムの存在下、真空下でデシケーターの中に置いた。多金属触媒のPd(II)を、水素 (dihydrogen)、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒドによりPd(0)に還元することができるが、環境に優しい条件の研究は、どちらかと言えばギ酸もしくはその塩の1つ又はシュウ酸の使用を提案する。

【0068】

2) ロジウム触媒の具体的な製造：

バイオマスの熱処理後に得られる酸化物を、塩化ナトリウムと二硫酸カリウムとの混合物と一緒に乳鉢中ですりつぶす。その混合物をバイレックス結晶皿または磁器製のるつぼ中に置き、次いでオーブン中、500~600℃で2時間加熱する。冷却後、細かくすりつぶした赤色の固体を濃塩酸の水溶液中に導入し、1時間還流攪拌した。得られる溶液を、触媒固体が得られるまで減圧下での蒸発により濃縮する。これを回収し、次いで固体質量が安定化するまでオーブン(120℃)中で乾燥する。次いで、この触媒をデシケーター中で保存する。

【0069】

特定の反応は、高純度のバイオ起源のロジウム触媒を必要とする。接触水素化の場合、RhCl(PPh₃)₃錯体の沈殿によって高純度の触媒を製造することができる。そのような製造例が、この後の実験の部に示される。RhCl(PPh₃)₃錯体を必要としない反応の場合、イオン交換樹脂での精製によって高純度の触媒を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0070】

イオン交換技術は、その他のプラチノイド、遷移金属およびアルカリ金属からのロジウムの再生利用ならびに分離のために、広く用いられる。ロジウム錯体は、例えば、Wofatit KPS-200又はVionit CS-3のような陽イオン交換樹脂で精製され得る。

【0071】

本発明の主題はまた、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)で汚染された廃液の存在下に、葉、茎および／又は根に前記金属を蓄積するようにグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eicchornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristle grass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つに属する植物を栽培することを特徴とする方法でもある。

【0072】

好ましい操作方法は、PGE-汚染廃液を用いること、好ましくは、PGEsの溶解度および植物のPGEsの可溶性を増加させるため、pH 3～pH 6に含まれる範囲にpHを下げるために、これらの廃液を酸性化処理に付し、次いで、潜在的に高蓄積する植物をこれらの廃液と接触させて栽培することからなる。

【0073】

それゆえ、本発明の主題は、プラチノイド蓄積植物と接触させる前にpHが好ましくは3と6との間に含まれる溶液を得るために、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは、白金(Pt)、パラジウム(Pd)またはロジウム(Rh)から選択されるプラチノイドの1つで汚染された廃液を、好ましくは塩酸、硝酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、リン酸から選択される酸、又は酢酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸のような有機酸から選択される酸で処理することを特徴とする方法である。

【0074】

本発明の主題はまた、プラチノイド蓄積植物と接触させる前にpHが好ましくは2と6との間に含まれる溶液を得るために、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)、またはロジウム(Rh)から選択される1つのプラチノイドで汚染された廃液を、好ましくは塩酸、硝酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硝酸、過塩素酸、またはリン酸、好ましくは単独で用いられる硝酸から選択される酸で処理することを特徴とする方法である。

【0075】

硝酸を単独で使用する際はアンモニアによる中和を実施することが好ましい。

【0076】

プラチノイド蓄積植物栽培に関して、1)非汚染媒体(例えば砂)で栽培した植物に水を供給するために廃液を使用、または2)水耕法による直接的な汚染媒体(廃液)での植物栽培の2つの栽培方法が可能である。

【0077】

多数の種はPGEs採取が可能であり、いくつかはこれらの方法で栽培される時に極めて高濃度でそれらを植物の根に濃縮させる能力がある。

【0078】

従って本発明の主題は、グリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルトアンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristleglass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つに属する植物の作物が、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、またはロジウム (Rh) から選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液が供給される殺菌培地で栽培されるか、または汚染された廃液中で水耕栽培か空中栽培されることを特徴とする方法である。

10

20

【0079】

優先的に、また本出願を限定することなく、プラチノイド蓄積植物は下記の方法で耕作される。

1) 非汚染砂での栽培

種を、殺菌砂を含むポットで発芽させて、水と肥料から始まる成長用溶液を含んだ大きなトレイに配置する。次いで2週間成長させてから、予め熱処理され、次いでHNO₃に取り込まれた廃液 (任意に、アンモニアによる中和をする) および肥料で構成される新しい溶液で成長用溶液を置き換える。4週間の曝露後、植物の根および地上部を採取し、洗浄し、乾燥し、重量測定する。続けて試料を350℃のマッフル炉内で3時間燃えてから、550℃で3時間燃焼させる。次いで灰を触媒の調製に使用する。この方法は水耕栽培ができなくて過剰なPGEに耐性が少ない植物には最適である。根は高濃度な状態になる。

30

【0080】

【表 1】

一般名	ラテン名	タイプ	耕作	根での濃度	触媒での濃度
セイヨウカラシナ	Brassica juncea	陸生	砂	Pt: 57 mg・kg ⁻¹ Pd: 5473 mg・kg ⁻¹ Rh: 189 mg・kg ⁻¹	Pt: 671 mg・kg ⁻¹ Pd: 12402 mg・kg ⁻¹ Rh: 450 mg・kg ⁻¹
シロガラシ	Sinapis alba	陸生	砂	Pt: 101 mg・kg ⁻¹ Pd: 6848 mg・kg ⁻¹ Rh: 35 mg・kg ⁻¹	Pt: 1603 mg・kg ⁻¹ Pd: 9418 mg・kg ⁻¹ Rh: 35 mg・kg ⁻¹
ネズミムギ	Lolium multiflorum	陸生	砂	Pt: 112 mg・kg ⁻¹ Pd: 1100 mg・kg ⁻¹ Rh: 64 mg・kg ⁻¹	Pt: 1207 mg・kg ⁻¹ Pd: 5111 mg・kg ⁻¹ Rh: 633 mg・kg ⁻¹

10

【0081】

2) 廃液の根による濾過を対象にした水耕栽培

種は、「Fleximix Root Riot Organic Starter Cubes」のココナッツチューブ (coconut tube) で発芽させる。この基質はココナッツ皮繊維、ビート、ココナッツ殻で構成されている。次いで、それぞれの種の種子を育苗箱と一緒にまとめて毎日、水を与えて乾燥を防ぐ。

20

【0082】

苗は15日間、光強度が11,000ルーメンであるネオン光の下に置く。3種類、セイヨウカラシナ、メズミムギおよびシロガラシの260粒の種子の発芽率をモニタリングすると、特にセイヨウカラシナと、そして何よりもネズミムギが興味深い値を示す。最適値は12日～13日前後になる。発芽率は下記の通りである。

セイヨウカラシナ：78.5%、ネズミムギ：84.6%、シロガラシ：48%

【0083】

栽培トレイの下部に配置されたクレイビーズ上に順次並べたメッシュポット中にある1個のクレイビーズを通じての成長のプロトコールにより根の伸長を最適化できる。この方法によりクレイビーズは根を栄養液から遠ざけて、一次根の成長を促進させることができる。若い根がやけ(burn)ないようにするために栄養液中に導入される肥料は低濃度で導入されなければならない。

30

【0084】

次に植物は移植され、37,000ルーメンの光強度を供給することが可能である水銀灯の下に置かれる。この光システムは、水耕システムに置かれた植物の成長を促進するだけでなく、経根吸収を推進する植物種の蒸発散量をも促進する。時間の経過とともに伸びる最長の根の平均長はネズミムギでは初期の一次根の急速かつ継続的な成長を示す。

【0085】

40日目における最も大きい根のサイズの種間比較結果は下記である。

40

セイヨウカラシナ：40cm、ネズミムギ：8cm、シロガラシ：8cm

【0086】

ネズミムギでは不定根が初期測定した根において急速に出現する。根は、浄化すべき廃液内の金属抽出に理想的な根毛を急速に形成する。

【0087】

蓄積実験は水耕栽培か空中栽培で行われる。基質による廃液中の金属吸収を避けるために、細砂またはクレイビーズなどの基質の使用は推奨されないが、廃液に対する根の直接的曝露が好ましいので推奨される。簡単な方法としてはポットをポリエステルトレイで浮かせる方法がある。

【図面の簡単な説明】

50

【0088】

【図1】ネズミムギでは不定根が初期測定した根において急速に出現した図である（左図）。根は急速に浄化すべき廃液内の金属抽出に理想的な根毛を形成した図である（右図）。

【図2】蓄積実験は水耕栽培か空中栽培で行われる。簡単な方法として、ポットをポリエステルトレイで浮かせる方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0089】

廃液は水溶液の金属種が、鈴木(Suzuki)反応のようなカップリング反応などの有機反応由来の水溶液である。塩は前もって加熱処理され、次いでHNO₃処理されている（任意には、アンモニアによる中和をする）。従って鈴木反応の場合、再処理を行う溶液は、硝酸パラジウムまたはパラジウム硝酸アンモニウムなどの塩誘導体が豊富となる。塩の沈殿を避けるために理想的な濃度は40mg/L近くでpHは3に維持されなければならない。pHはそれぞれの塩の型に基づいて調整されなければならない。

【0090】

2週間の曝露後、植物の根および地上部を採取し、洗浄し、乾燥し、重量測定する。廃液は浄化の効率をモニタリングするために毎週、分析される。毎週の生物蓄積係数について評価する。8日後、廃液は、セイヨウカラシナで82%浄化される。しかしながら急速な開花が原因で、アブラナ科の急速な開花は長期処理を制限し、完全な抽出を困難にする。この様な問題はネズミムギなどの種には起こらない。その抽出は余り注目を引かないが、より目標に沿っている根表面および生物リズムでほぼ補われる。この能力は以後に示す根における生物蓄積によるだけでなく、化学触媒作用による回収の目標に完全に対応する多量の根バイオマスによっても説明される。

【0091】

次に試料は350℃のマッフル炉内で3時間焼いてから550℃で3時間焼く。熱処理を空气中、またはアルゴン下のいずれかで実施する。次いで灰を触媒の調製に使用する。この方法は大量のバイオマスを急速に取得することができ、根に良好に蓄積させるので最適である。つまりは水生植物および／または過剰なPGEに耐性を持つ植物が理想的である。

【0092】

下記の3つの例で観測される移動現象は存在しないので、根に関するデータのみを示している。

【0093】

【表2】

一般名	ラテン名	タイプ	耕作	根での濃度	触媒での濃度
セイヨウカラシナ	Brassica juncea	陸生	水耕栽培	Pt: 1938 mg•kg ⁻¹ Pd: 21150 mg•kg ⁻¹ Rh: 1512 mg•kg ⁻¹	Pt: 17442 mg•kg ⁻¹ Pd: 126900 mg•kg ⁻¹ Rh: 10584 mg•kg ⁻¹
ネズミムギ	Lolium multiflorum	陸生	水耕栽培	Pt: 3781 mg•kg ⁻¹ Pd: 4400 mg•kg ⁻¹ Rh: 509 mg•kg ⁻¹	Pt: 52934 mg•kg ⁻¹ Pd: 62800 mg•kg ⁻¹ Rh: 4581 mg•kg ⁻¹
シロガラシ	Sinapis alba	陸生	水耕栽培	Pt: 3434 mg•kg ⁻¹ Pd: 27392 mg•kg ⁻¹ Rh: 280 mg•kg ⁻¹	Pt: 106454 mg•kg ⁻¹ Pd: 164352 mg•kg ⁻¹ Rh: 19320 mg•kg ⁻¹

【0094】

従って本発明の主題は、植物が主として水と肥料で構成される栽培溶液において約2週間、次に主として廃液と肥料で構成される栽培溶液において約2週間非汚染砂で栽培されることを特徴とする、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金（Pt）、パラジウム（Pd）、またはロジウム（Rh）から選択される少

なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液と一緒に給水される殺菌培地で栽培されるグリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つに属する、植物の栽培方法である。

【0095】

従って本発明の主題は、植物が主として水と肥料で構成される栽培溶液において約2週間、次に主として廃液で構成される栽培溶液において約1週間水耕栽培されることを特徴とする、白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、好ましくは白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、またはロジウム (Rh) から選択される少なくとも1つのプラチノイドで汚染された廃液と一緒に給水される殺菌培地で栽培される、グリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の1つ1つに属する、植物の栽培方法である。

【0096】

本発明の具体的な主題は、植物の根の中の金属濃度が白金では40と8,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間、パラジウムでは1,100と32,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間、ロジウムでは30と1,900 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ の間に含まれることを特徴とする、グリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタンドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイ

ヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulgare*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー ファセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radish、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミムギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotiana tabacum*)) から選択される属の 1 つに属する、植物の栽培方法である。

【0097】

本発明の主題はまた、環境に優しい化学産業にとって、触媒作用の目的のために有用な PGE の代替供給源を提供する一方で、汚染媒体を修復するための PGE で汚染された廃液処理方法でもある。

【0098】

本発明の主題はまた、酸処理後、上記の植物または植物の一部を熱処理した後に出る灰由来の金属触媒を含む組成物の触媒としての使用後に得られる反応混合物の水相が、植物を用いた根による濾過 (Rhizofiltration) でリサイクルされることを特徴とする上記の方法でもある。

【0099】

このことから本発明の主題は、グリーン アロー アルム (green arrow arum、ペルタン ドラ ビルギニカ (*Peltandra virginica*))、キュウリ (cucumber、キュウリ (*Cucumis sativus*))、ガーデン クレス (garden cress、コショウソウ (*Lepidium sativum*))、カナダモ (Canadian pondweed、エロディア カナデンシス (*Elodea canadensis*))、ホ ウレンソウ属 (ホウレンソウ (*Spinacia oleracea*))、ホテイアオイ (water hyacinth、ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*))、アルファルファ (alfalfa、ムラサキウマ ゴヤシ (*Medicago sativa*))、トウモロコシ (maize、トウモロコシ (*Zea mays*))、シ ロガラシ (white musterd、シロガラシ (*Sinapis alba*))、カラシナ (brown mustera、セイヨウカラシナ (*Brassica juncea*))、オオムギ (barley、オオムギ (*Hordeum vulga re*))、イラクサ (nettle、ウルティカ ディオイカ (*Urtica dioica*))、レイシー フ ァセリア (lacy phacelia、ハゼリソウ (*Phacelia tanacetifolia*))、ダイコン (radis h、ダイコン (*Raphanus sativus*))、ペレニアル ライグラス (perennial rye-grass、ホソムギ (*Lolium perenne*))、イタリアン ライグラス (Italian rye-grass、ネズミム ギ (*Lolium multiflorum*))、かぎ状エノコログサ (hooked bristlegrass、セタリア ヴ ェルティシラータ (*Setaria verticillata*)) およびタバコ (tobacco、タバコ (*Nicotia na tabacum*)) から選択される属の 1 つに属する、少なくとも 1 つのプラチノイド蓄積可 能植物が、汚染された廃液により給水される媒体で栽培、または汚染された廃液中で水耕 栽培されることを特徴とする白金、パラジウム、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、 ロジウムから選択される少なくとも 1 つのプラチノイドで汚染された廃液の除染方法であ る。

【0100】

全体としての操作方法は上記と同じであり、PGE で汚染された廃液の回収、PGE の溶解度 を増加させるための廃液処理、次いで廃液と接触させる潜在的に超蓄積性植物を栽培する ことから成る。可能な 2 つの栽培方法は、1) 非汚染媒体 (砂など) で栽培した植物への水 供給に廃液を使用、または 2) 水耕法による直接的に汚染媒体 (廃液) での植物栽培である 。数多くの種は PGE 採取を可能としており、一部の種では極めて高濃度で根に PGE を濃縮す ることが可能である。

【0101】

本発明の主題はまた、上記の少なくとも 1 つの金属または好ましくは多金属の触媒を含 む組成物が鈴木反応、ヘック反応、蘭頭 (Sonogashira) 反応から選択される炭素-炭素結合 形成反応、熊田 (Kumada) 反応、根岸 (Negishi) および福山 (Fukuyama) 反応、檜山 (Hiyama) 反応、スティル (Stille) 反応から選択されるアリールカップリング反応、 π -アリル錯体

でのエナミンの求核付加反応、ブッフワルド(Buchward)-ハートウィッグ(Hartwig)タイプの反応、カルボニル化反応およびエン反応、ワッカー(Wacker)-辻(Tsuiji)酸化、アルコールの酸化、芳香族化合物の酸化カップリング、アルケンおよび芳香族誘導体の位置選択的反応、アルケンのシクロプロパン化、オレフィンおよびニトロ化合物の還元、オレフィンおよびアルキンのヒドロシリル化、環状付加、多価不飽和化合物のカスケード炭素環化、接触水素化、アリル異性化、環状付加、エン反応、環状異性化、ヒドロホウ素化から選択される触媒作用での官能基変換の有機合成反応の実施で用いられる際の使用でもある。

【0102】

本発明の主題はまた、鈴木反応、ヘック反応、菌頭反応のような炭素-炭素結合形成反応、 π -アリル錯体でのエナミンの求核付加反応、ブッフワルド-ハートウィッグ-タイプの反応、カルボニル化反応およびエン反応、ワッカー-辻酸化、アルコールの酸化、オレフィンおよびニトロとニトリル化合物の還元、オレフィンおよびアルキンのヒドロシリル化、アリル異性化から選択される触媒作用での官能基変換の有機合成反応の実施のための上記の少なくとも1つの金属または好ましくは多金属の触媒を含む組成物の使用でもある。

10

【0103】

本発明のより具体的な主題は、反応が鈴木反応、ヘック反応、菌頭反応、およびオレフィンおよびニトロとニトリル化合物の還元から選択される上記の使用である。

本発明のより具体的な主題は、反応がヘック反応、鈴木反応、環境に優しい還元を用いる炭素-炭素結合形成から選択される上記の使用である。

20

【0104】

本発明のより具体的な主題は、1つの金属または好ましくは多金属の触媒、好ましくは鈴木反応、ヘック反応、菌頭反応、オレフィンおよびニトロ化合物の還元から選択される触媒作用での官能基変換の有機合成反応の実施のためのこれらの請求項の1つに記載の組成物に含まれるパラジウムが極めて低い用量で、例えばPdは少なくとも0.001mol%~0.15mol%のオーダー、好ましくは少なくとも0.0025mol%のオーダーで使用することを特徴とする、上記の使用である。

【0105】

本発明のより具体的な主題は、触媒作用での官能基変換の有機合成反応の実施に使用される少なくとも単一または多金属の薬剤を含む組成物では金属濃度は白金の場合は600と120,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ との間、パラジウムの場合は5,000と180,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ との間、ロジウムの場合は30と22,000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ との間に含まれることを特徴とする上記の使用である。

30

触媒作用での官能基変換の有機合成反応の実施における、上記の少なくとも1つの金属または好ましくは多金属の触媒を含む組成物の使用は、好ましくは下記の条件下で実施される。

【0106】

バイオ起源のパラジウム化学

Iー Pd(0) 化学

本出願の主題であるバイオ起源の触媒の利点の1つは、非常に少ない量の触媒で炭素-炭素結合形成を触媒する能力である。この側面はPGEの非常に高い費用を考慮すると重要な点である。この側面をヘックタイプのカルボパラデーション反応および鈴木反応などのカップリング反応を用いて詳しく説明する。

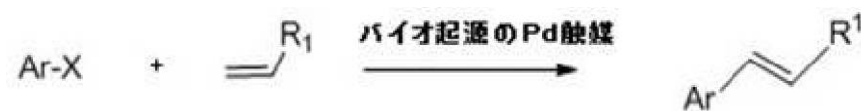
40

【0107】

1) アリールハライド類とアルケンまたは芳香族化合物との反応(ヘック反応)

【0108】

【化1】



X = I, Br, Cl, N_2^+

50

Ar =炭素環または複素環、単環または多環式芳香族基、好ましくはフェニルまたはナフチル。

アリールはモノまたはジ置換であり得る。

【0109】

さらに反応はAr基をビニール基で置き換えても実行できる。

R₁ = 芳香族基、COOR、CHO、C(O)R、CN、P(O)(OR)₂基、ここでRは炭素原子1～6のアルキル基を表す、

【0110】

使用可能なEco-Pd触媒の性質は変化する。

— タイプ1、2、3、4、5、6の触媒

10

— 一般的に、触媒活性は次の順で高くなる。タイプ3の触媒>タイプ2の触媒>タイプ4の触媒>タイプ1の触媒>タイプ5の触媒

— 異なる塩基を試験した。つまり通常のHeck反応においてしばしば推奨されるトリエチルアミン、アルカリ炭酸塩、および酢酸ナトリウム。この場合は、より弱くて、より環境に優しい塩基であるAcONaが最も効率的である。

【0111】

— 水の有無は決定因子ではない。他方、不活性雰囲気中での作業が重要である。窒素で十分である。

— Pd(0)の集塊の形成の限定のために通常推奨されるダイオードの添加は不要である。

他方、テトラブチルアンモニウムブロミドの存在は、収率を目に見えて向上させる(平均20%)。

20

【0112】

ホスフィン配位子の添加は不要である。本方法は有機配位子を必要とせず、パラジウムは、(a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. Chemical Reviews 2000, 100 (8), 3009-3066; (b) Ziegler, C. B.; Heck, R. F., Palladium-catalyzed vinylic substitution with highly activated aryl halides. The Journal of Organic Chemistry 1978, 43 (15), 2941-2946に記載の反応媒体に存在する種により元の位置で簡単に還元される。これは費用のほかに化学的または熱的不安定を考えると明らかに有利である。ホスフィン配位子の不存在はまたバイオ起源の触媒系の良好な安定性を反映する。

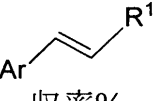
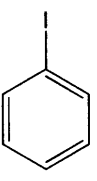
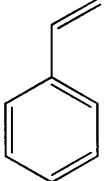
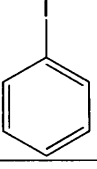
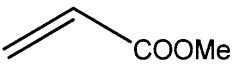
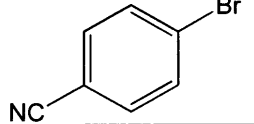
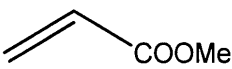
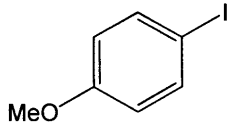
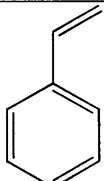
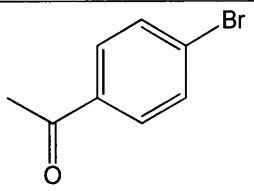
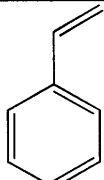
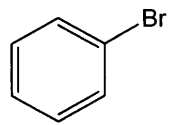
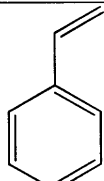
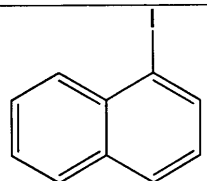
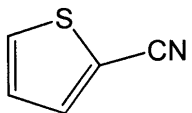
30

【0113】

典型的であり、かつタイプ3の系(Pdの 1.17×10^{-4} mmol)/TBAB (6×10^{-2} mmol)/AcONa (0.13 mmole/ ArX (0.10 mmole) /オレフィン (0.16 mmole)/ 窒素雰囲気下/24時間/140℃の触媒で実施する例を下記の表に示す。

【0114】

【表 3】

ArX		 収率%
		87
		100
		100
		55
		98
		86
		81

【0115】

近年の地理経済状況の中で最も重大な因子は反応に必要な最低量のパラジウムである。従来の系は2 - 5mol%のオーダーの量を使用している (Chem Rev. 2000, 100, 3009-3066; Tetrahedron lett. 1998, 39, 8449-8452)。最適化された系はPdの量を1 - 1.5mol%に低下させることができている。典型的な方法で、M. Retz らは1.5mol% を用いた実験方法を記載しており、特定の条件下では0.0009mol% まで量を減らす可能性を示している (Tetrahedron lett. 1998, 39, 8449-8452)。別の著者は、0.01mol% (J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5990-5999; 0.05% (Org. Lett. 2003, 5, 3285-3288)および0.004% (J. Mol. Cat. A. 2009, 154, 39-44)を用いた触媒系を提案している。

【0116】

0.07mol%のPdを用いた一般的な方法が記載されており、このことから示された結果は特

に有利である。従って生態学的再生利用の可能性と併せて、記載の方法は化学的およびエコロジ的な観点から見て特に興味深いものである。

【0117】

2) 有機金属化合物とのアリールカップリング反応 (Mgは熊田で、Znは根岸および福山で、Siは檜山で、Bは鈴木で、Snはスティルである)

このメカニズムを鈴木反応で示す。

【0118】

【化2】



10

Ar, Ar' = 芳香族基 R = H, アルキル, アリール X = I, Br, Cl, OS(O)₂R

ArおよびAr'は、モノまたはジ置換、単環または多環式、炭素環または複素環、芳香族基、好ましくはフェニルまたはナフチルを表す。

反応は、ArまたはAr'基をビニル基で置き換えても実施できる。

【0119】

タイプ1、2、3、4の触媒は、不均一系触媒反応に非常に有効であると確認される。これらは洗浄および乾燥することで反応と再活性後に再使用できる。これらは根による濾過のセクションで記載した方法に従い植物でリサイクルもできる。

【0120】

反応は一般的で、塩素化を含めた非活性化ハロゲン化誘導体を含む。バイオマスについての熱処理の性質が、触媒活性に僅かに影響するので空気中での熱処理を使用することが好ましい。他方、酸処理は、非常に大きい有効な効果を与える。その結果とPlos One 2014, 9, issue 1, e87192 (Parkerら)との比較は、これを示唆する。著者らは12 mol%のパラジウムを伴う鈴木反応の実施例を記載する。タイプ1、2、3、4のEco-Pd触媒が触媒活性を有する場合、Eco-Pd_{cat3}は、0.0025%のPdから出発し、非常に良好な収率に導いてくれる。この結果はこの文献の結果と比較して非常に優れているだけでなく、それらは非バイオ起源の触媒系を用いた文献に記載された全ての実施例でもある。

20

【0121】

触媒活性欠損の原因となるPd(0)の粒子の凝集体形成を防止するのに有効であると通常は記載されているテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を添加せずとも、通常では反応性が低い塩化アリールとの反応は可能である。このことはEco-Pdの多金属的な性質が通常は触媒活性に影響する凝集体形成を防止しているように思われる。触媒に存在する他のカチオンが、他の錯体形成でPd上での酸化的付加を促進するドナー効果 (上記のICP MS分析を参照) を与えることが可能である。この技術的側面が重要であるのは、残留廃液についての追加的処理に繋がるTBAB、NaCl、Na₂SO₄などの塩の添加を必要とするプロセスが、形成される廃棄物量を増大させるからである。Eco-Pdはこの問題を回避してより環境に優しい系に導く。これらの困難な条件下では、Eco-Pd_{cat3}のほうがEco-Pd_{cat4}より好ましい。(PPh₃などの) ホスフィンの添加が可能であり、収率に僅かな向上が観察される。

30

【0122】

操作条件と併せて、いくつかの典型的な例を下記の表に示す。

40

【0123】

【表 4】

触媒	X	Y	Z	[Pd] (mol%)	追加的な 化合物	塩基 (eq)	T°C/時 間	収率 %
Eco- Pd _{cat3}	I	OMe	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/16	73
Eco- Pd _{cat3} 直接的リ サイクル	I	OMe	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/16	62
Eco- Pd _{cat3}	I	OMe	H	0.05	PPh ₃ 4当量	K ₃ PO ₄	120/16	80
Eco- Pd _{cat5}	I	OMe	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/16	68
Eco- Pd _{cat5}	I	OMe	H	0.05	PPh ₃ 2当量	K ₃ PO ₄	120/16	70
Eco- Pd _{cat3} + Eco-Ni アリス ムラー レの誘 導体	I	OMe	H	0.05	1% Niの Eco-Ni	K ₃ PO ₄	120/16	99
lageEco- Pd _{cat3}	Br	(CO)Me	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/16	100
Eco- Pd _{cat4}	Br	(CO)Me	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/16	100
Eco- Pd _{cat3}	Br	(CO)Me	H	0.0025	-	K ₃ PO ₄	120/16	73
Eco- Pd _{cat3}	Cl	H	H	0.05	-	K ₃ PO ₄	120/7	57
Eco- Pd _{cat3}	Cl	H	H	0.05	1% Niの Eco-Ni	K ₃ PO ₄	120/7	68
Eco- Pd _{cat3}	Cl	CN	H	0.10	-	K ₃ PO ₄	120/16	76
Eco- Pd _{cat4}	Cl	CN	H	0.10	-	K ₃ PO ₄	120/16	15
Eco- Pd _{cat3}	Cl	NO ₂	H	0.10	-	K ₃ PO ₄	120/16	63
Eco- Pd _{cat4}	Cl	NO ₂	H	0.10	-	K ₃ PO ₄	120/16	<10

【0124】

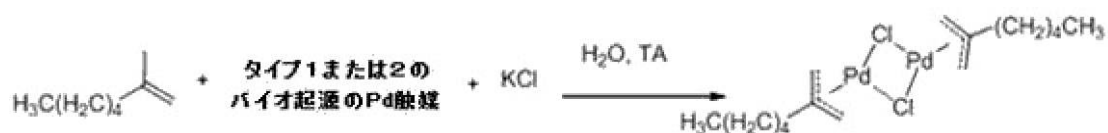
3) π-アリル錯体化学

π-アリル錯体の反応性を、π-アリル錯体へのエナミンの求核付加で示す。

錯体の調製：

【0125】

【化3】



10

20

30

40

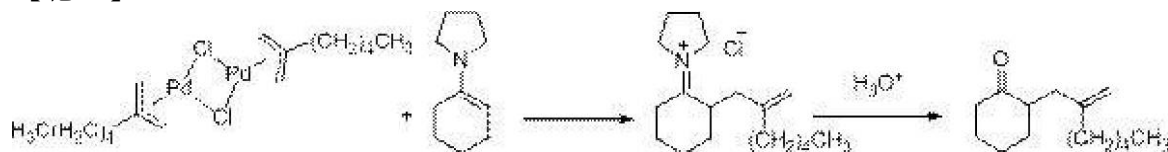
50

【0126】

求核試薬による錯体の反応

【0127】

【化4】



【0128】

4) C、N、O、S、P、Se求核試薬のアリール化とアルケニル化（ブッフワルド-ハートウィッグ型反応）

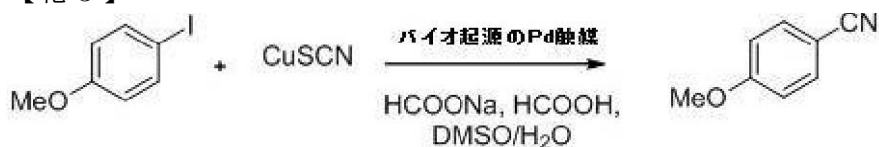
10

【0129】

ブッフワルド-ハートウィッグ反応は、通常使用されている非常に有毒なシアン化物の代わりにチオシアン酸銅（I）の利用に基づくシアン化バージョンで説明される。

【0130】

【化5】



20

【0131】

5) カルボニル化反応およびエン反応

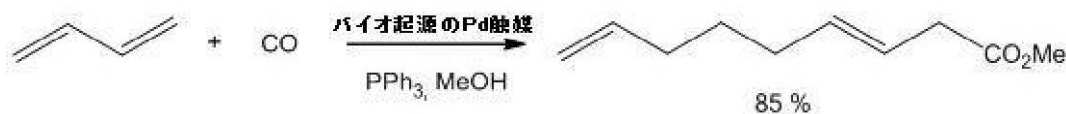
カルボニルユニットの挿入は可能であり、それはカルボン酸エステルへの良いアクセス経路である。バイオ起源のPd触媒はエン反応にも使用される。

【0132】

バイオ起源のPd触媒は、基質とその同一の基質からのこれら2つの反応群も触媒する。

【0133】

【化6】



30

【0134】

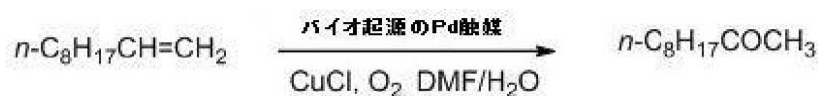
Pd (II) 化学

1) ワッカー-辻酸化

ワッカー-辻酸化反応により工業的重要性のあるアルケンからケトン生産ができる（エテンからエタナールの工業的合成）。（特にタイプ3の触媒について）担持されている時にはバイオ起源のPdに基づく触媒は、反応を効率的に触媒して容易にリサイクルできる。

【0135】

【化7】



40

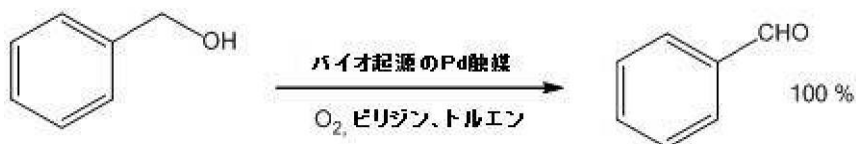
【0136】

2) アルコールの酸化

バイオ起源のPd触媒で触媒される場合には酸素による一級アルコールのアルデヒドへの制御酸化は定量的である。

【0137】

【化 8】



【0138】

3) 酸素含有求核試薬、窒素含有求核試薬または炭素含有求核試薬を用いたアルケンまたはアルキンの反応

アルコールまたはアミンなどの求核試薬は、タイプ2またはタイプ3のバイオ起源の触媒作用により二重結合または三重結合への付加が可能であり、その化学選択性は、使用する触媒の型に依存して異なる。それは複素環への良い到達経路である。

10

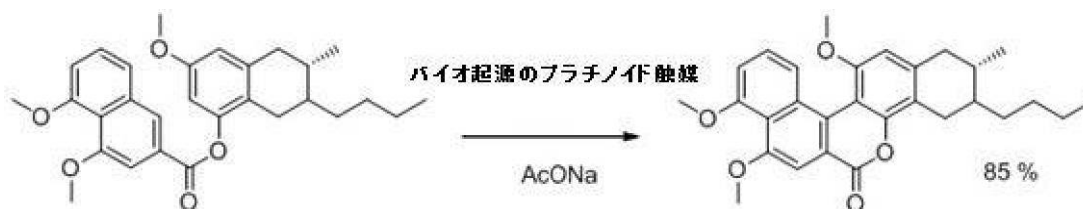
【0139】

4) 芳香族化合物の酸化カップリング反応

この反応はプラチノイドのアセテートから出発して良い結果をもたらす。それらは塩化ナトリウムとアセテートの形態から出発して元の場所で形成可能である。

【0140】

【化 9】



20

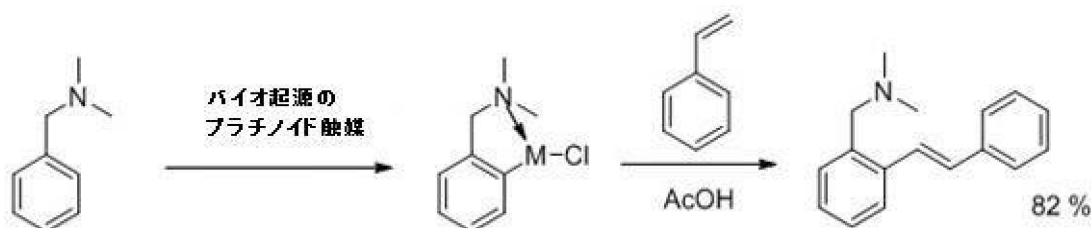
【0141】

5) キレート化およびヘテロ原子の関与に基づく位置選択的反応

アルケンと芳香族誘導体との間のカップリング反応は可能な反応であり、その位置選択性は分子内キレート化により制御可能である。

【0142】

【化 10】



30

【0143】

6) ジアゾ化合物を用いたアルケンのシクロプロパン化

工業的に興味のある数多くの分子に存在するユニットである官能化シクロプロパンは、バイオ起源のPd触媒を触媒とするアルケンおよびジアゾ試薬から得られる。

40

【0144】

バイオ起源の白金化学

1) オレフィンおよびニトロ化合物のワンポット還元（ヒドリドでの参考例）：

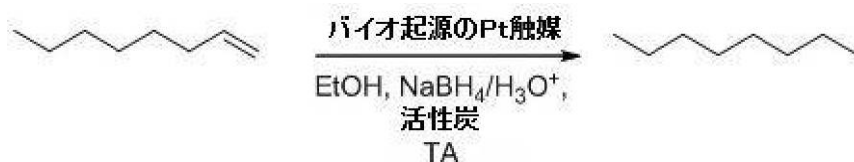
触媒は、水素を放出する、塩酸による水素化ホウ素ナトリウムの加水分解に活発に反応する。元の場所で発生されたこの水素は、Pt(0)上の吸着により二重結合を還元する。三重結合もこの反応に関与する。同一の構成から出発して -25℃への反応温度の低下は触媒作用の選択性を増大させる。

【実施例】

【0145】

50

【化 1 1】



【0 1 4 6】

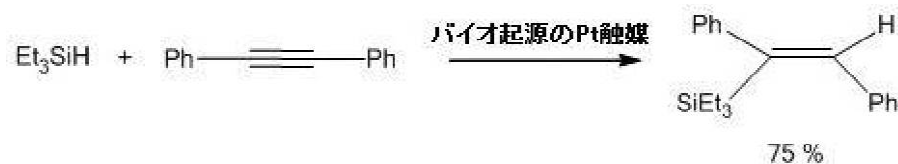
2) オレフィンおよびアルキンのヒドロシリル化

不飽和化合物のヒドロシリル化は、シリコン産業で普通使用される反応であり、バイオ起源のPt触媒で触媒される。

10

【0 1 4 7】

【化 1 2】



【0 1 4 8】

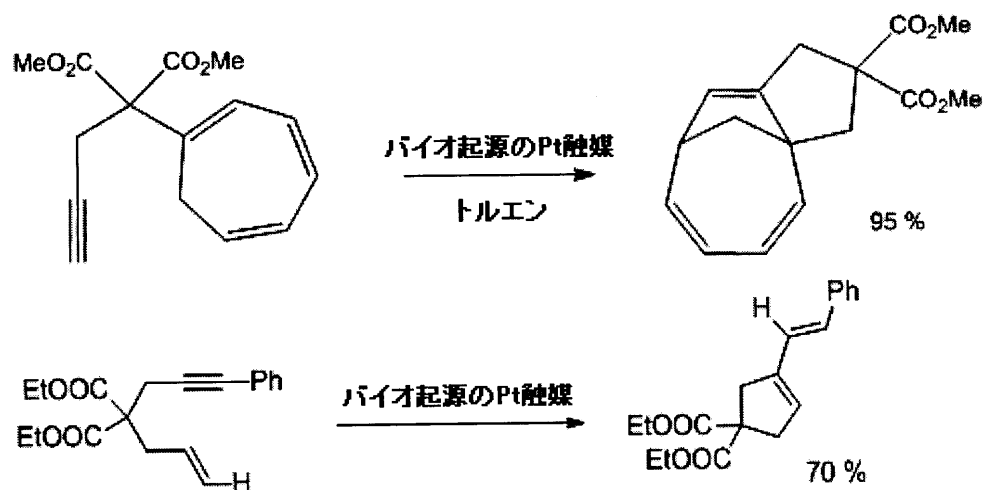
3) 環状付加

エニンのメタセシスおよび環状異性化は、バイオ起源のPt触媒により効率的に触媒される環状付加の2つの実施例がある。

20

【0 1 4 9】

【化 1 3】



30

【0 1 5 0】

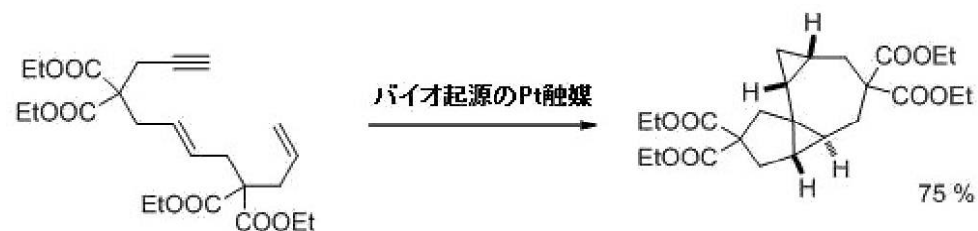
4) カスケード反応

バイオ起源のPt触媒は、多価不飽和化合物のカスケード炭素環化の実行を可能にする。

40

【0 1 5 1】

【化 1 4】



【0 1 5 2】

50

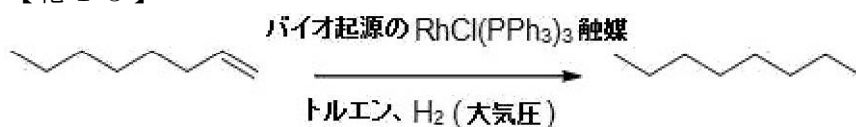
バイオ起源のロジウム化学

1) 接触水素化

a) 水素化反応の実施例（水素での参考例）

【0153】

【化15】



【0154】

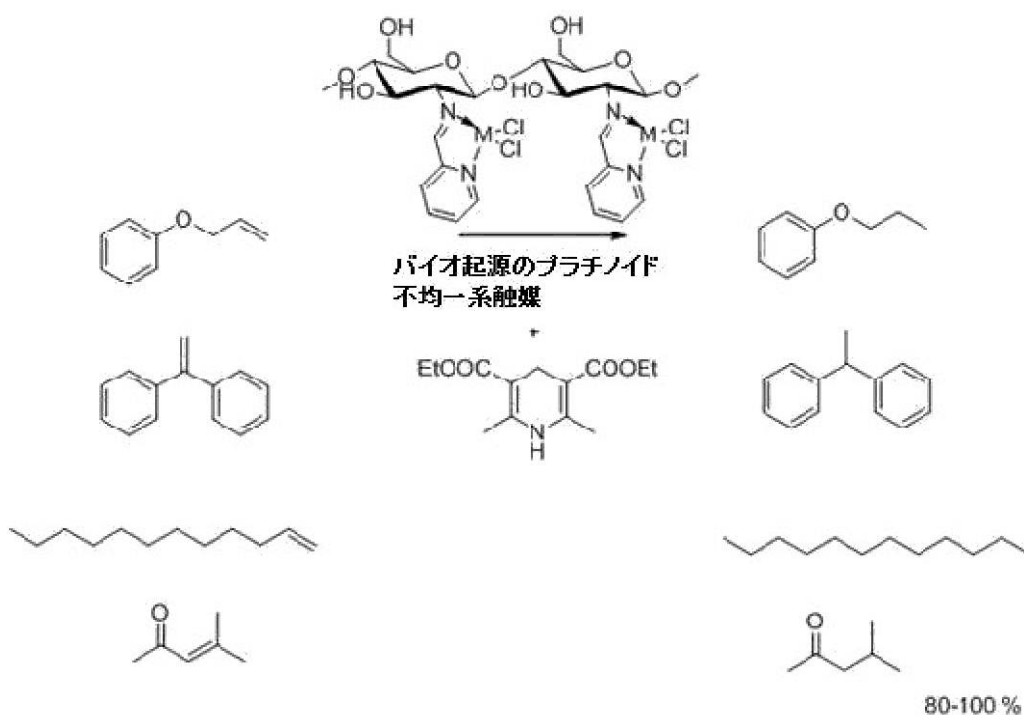
10

b) ヒドリド供与体の存在下での二重結合の還元

反応は（ハンチュ(Hantzsch)反応により）生成が簡単で、取扱いリスクが全くないヒドリド供与体を用いて行う。また反応は、豊富でない(unriched)不飽和誘導体と同じように電子豊富なアルケンで効率的に機能する。不溶性配位子（キトサン-ピリジル）を使用することで、簡単な濾過で反応終了時に触媒再利用が可能となる。

【0155】

【化16】



20

30

【0156】

2) アリル異性化

バイオ起源のRh触媒で触媒される異性化反応は、エノールエーテルまたはエナミンへの良い到達系路経路を構成する。

40

【0157】

【化 17】



【0158】

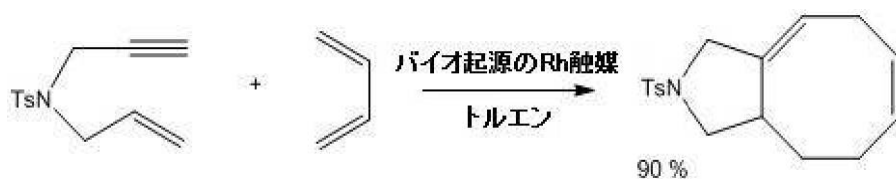
10

3) 環状付加

1,3-ブタジエンとエニンとの環状三量化反応 [4+2+2] などの環状付加は、バイオ起源のRh触媒により促進される。

【0159】

【化 18】



20

【0160】

エン反応などのその他の環化反応、およびジエンまたはエニンの環状異性化も可能である。

【0161】

4) エン反応

【0162】

【化 19】



30

【0163】

5) 環状異性化

【0164】

【化 20】



40

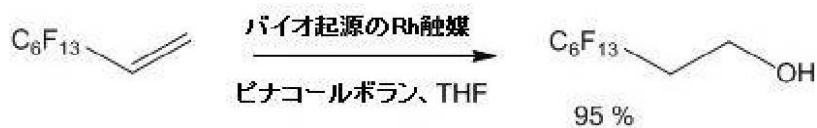
【0165】

6) ヒドロホウ素化

バイオ起源のRh触媒を用いたアルケンのヒドロホウ素化によるアルコールの位置選択的調製は非常に効率的な反応である。

【0166】

【化 2 1】



【0 1 6 7】

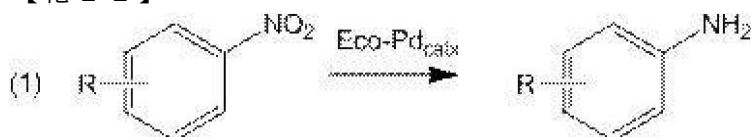
III - 環境に優しい還元

3つの反応モデル、アミン (1) へのニトロ化誘導体の還元、シトロネラル (2) へのシトラールの選択的還元について、成功裡に試験されたEco-Pd_{cat}1,2,3,4,5,6,8エコ触媒は、有用な還元特性を有する。

10

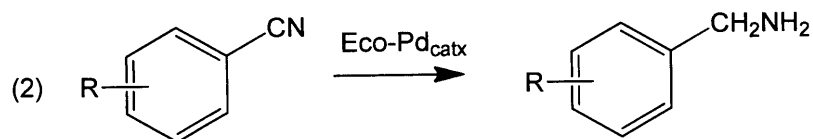
【0 1 6 8】

【化 2 2】

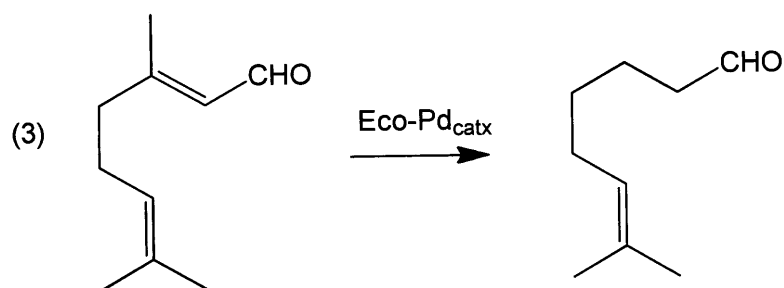


R = アルキル、アリール、ヘテロ原子

【化 2 3】



20



30

【0 1 6 9】

これらの3つの反応による活性エコ触媒を下記の表に示す。

【0 1 7 0】

【表 5】

触媒の種類	Pdレベル (ICP MS)	XPSデータ	触媒の 活性化	条件
Eco-Pd _{cat1}	7.80%	Pd(0)	CO ₂ 下、 800℃の温 度	HCOONH ₄ / MeOH/還流
Eco-Pd _{cat2}	1.53%	Pd(0) + PdO	アルゴン下 、800℃の 温度	HCOONH ₄ / MeOH/還流
Eco-Pd _{cat7}	9.10%	Pd(0) + Pd(II) の痕 跡	CO ₂ 下、 600℃の温 度	HCOOH/Et ₃ N /還流
Eco-Pd _{cat8}	2.58%	Pd(0)	アルゴン下 、600℃の 温度	HCOOH/Et ₃ N /還流
Eco-Pd _{cat9}	9.20%	Pd(0)	-	HCOOH/Et ₃ N

10

【0171】

20

実験の項：

バイオ起源のパラジウム化学

【0172】

実施例1：Pd(0) 化学

実施例1.1：アルケンまたは芳香族化合物とアリールハライド類との反応（ヘック反応）

典型的な実験プロトコール：

2mLのN-メチル 2-メチルピロリドン 中の1mgのタイプ3の触媒（すなわち 1.17×10^{-4} mmolのPd）を1つ口反応容器に入れる。窒素雰囲気下で 6×10^{-2} mmole (19.3 mg)のTBAB (10.7mg)、0.13 mmole (10.7 mg)の酢酸ナトリウム、0.10mmole (11.2 μ l) のヨードベンゼンおよび0.16mmole (16 μ l) のスチレンを添加する。反応混合液を窒素雰囲気下において140℃で24時間、加熱する。冷却後、5mLのシクロヘキサンと5mLの水を混合液に添加する。デカンテーションした後に有機相を水（5×5mL）で洗浄する。有機相を合せ、MgSO₄で乾燥し、濾過して真空下で濃縮する。必要であれば粗生成物をクロマトグラフィーにより簡単に精製する。水相は上記の金属耐性を用いた根による濾過により処理してリサイクル用に保存する。

30

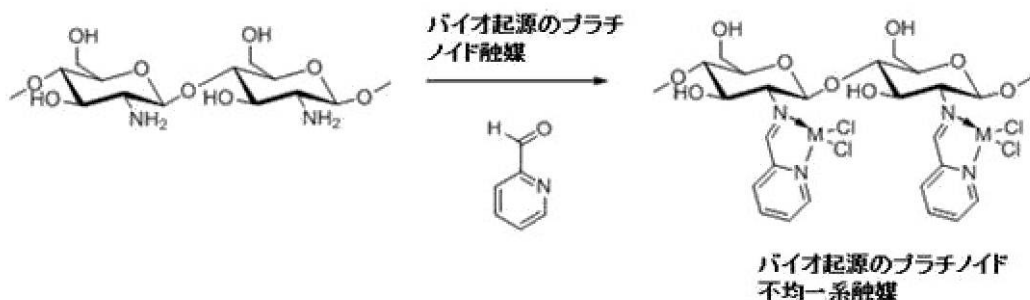
【0173】

天然由来の不溶性支持体を用いて、かつ適切に誘導化することで不均一相でのカップリング反応を実施できるプラチノイドに配位したポリマーの形成が可能である。

【0174】

40

【化 2 4】



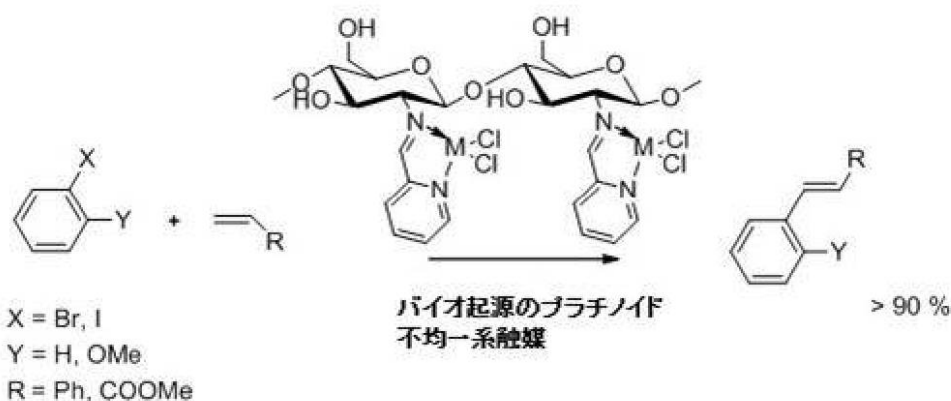
10

【0175】

このことから、この触媒は簡単な濾過で回収し再利用できる。効率はヘック反応で高く維持される。

【0176】

【化 2 5】



20

【0177】

実施例 1.2：典型的な鈴木反応の例としての有機金属化合物とのアリールカップリング反応

30

5mLのトルエン、4-プロモアセトフェノン (1.0mmol)、フェニルボロン酸 (1.2mmol)、 K_3PO_4 (3.0mmol) および $\text{Eco-Pd}_{\text{cat}4}$ 触媒 (ICP MS分析に準じて0.05%molのPdに相当する量) を窒素気流下でシュレンク管に投入する。混合物を120℃で攪拌下に加熱する。反応の進行状況は、GC-MSで分析される規則的な試料でモニタリングし、収率は16時間で100%に達する。

【0178】

反応性があまり高くない基質の場合には、1 mol%の $\text{Eco-Ni}(\text{PPh}_3)_3$ の添加により反応の収率が有意に向上し、この収率は別途でのバイオ起源の Eco-Pd または $\text{Eco-Ni}(\text{PPh}_3)_3$ 触媒のみで得た収率と比べて大きい。

40

【0179】

実施例 1.3： π -アリル錯体の化学

π -アリル錯体の反応性を π -アリル錯体へのエナミンの求核付加で示す。

【0180】

イソ-オクテン誘導体錯体の調製

N_2 を通してのバブリングにより脱気した1mLの蒸留水、ICP MSアッセイに準じて1当量のPdに相当するタイプ2または3の触媒の量、および塩化カリウム (2当量) を5mLのフラスコに導入する。溶液を室温(AT)で1時間攪拌し、3当量の2-メチルヘブテンを添加する。混合液を室温で20時間攪拌する。反応媒体をジクロロメタンで抽出し、 MgSO_4 で乾燥して蒸発させ、さらなる精製をしないで所望の錯体を得られる。

50

【0181】

錯体の求核試薬、1-ピリリジノ-1-シクロヘキセンとの反応

47mg (0.088mmol) の前記錯体をマグネチックスターラーを備える密閉管中でDMSO/エタノール(1.5 mL/1.0 mL) の混液中に溶解し、次いで42 mg (0.28 mmol) の1-ピリリジノ-1-シクロヘキセンを添加する。混合液を反応が完了するまでオイルバス中で100℃で加熱する(モニタリングはTLCで行う)。希塩酸の1M溶液を添加後、反応媒体をジクロロメタンで抽出し、有機相をMgSO₄で乾燥させて蒸発させ、次いでシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、最終生成物を収率が38%で得る。

【0182】

実施例 1.4 : C、N、O、S、P、Se求核試薬のアリール化とアルケニル化(ブッフワルド-ハートウィッグタイプの反応): 4-ヨードアニソールのシアン化

CuSCN (1当量)、ヨードアニソール (1.25 当量)、タイプ3のバイオ起源のPd触媒(好ましいが、しかしより小さい程度でタイプ2、4および5の触媒も反応を触媒する)(0.01当量)、HCOONa (3当量)、HCOON (0.1当量)ならびにDMSO/水混合液(8/1) (3mL)を密閉管中に導入する。混合物をオイルバス中にて100℃で36時間、つまりGC-MS分析用に採取した試料に基づいて反応完了に必要な時間加熱する。収率は62%に達する。

【0183】

実施例 2 : Pd(II)化学

実施例 2.1 : ワッカー-辻酸化: デセンの酸化

2または4型の触媒(Pd0.1当量)、CuCl (1当量) およびDMSO/水混合液(7/1)をマグネチックスターラーを備えたフラスコに導入する。反応装置をキャップするセブタムに食い込んだバルーンを通して酸素を混合物に供給する。この混合物を激しく攪拌して室温でO₂を用いて溶液を富化させる。1時間の攪拌後、1-デセン(1当量)を10分間かけて滴下する。媒体を酸素雰囲気下において室温で24時間攪拌する。GC-MS分析ではドデカノン収率は70%である。

【0184】

実施例 3 : ヒドリドでの参考例: バイオ起源の白金化学

オレフィンおよびニトロ化合物のワンポット還元

オクテンの還元実施例

1gの微細に粉末状にされた活性炭、40mLの無水エタノール、1型のバイオ起源のPt触媒の0.2M溶液の1mLをセブタムおよびマグネチックスターラーを備えたフラスコに導入する。次いで、NaBH₄の1.0Mエタノール溶液の5mLを投入し、次いで1分間攪拌したら水素の元の場所での形成のために塩酸の6M溶液 4mLを注入する。次いで、6.3mL (40 mmoles) の1-オクテンを注射器に加え、滴下して加える。水素化は30分で完了する。

【0185】

実施例 4 : バイオ起源のロジウム化学

バイオ起源のロジウム化学

エナミンへのネリルジエチルアミンのアリル異性化

1mLのネリルジエチルアミンを、不活性雰囲気下での耐圧性1つ口フラスコ中で6mlの無水THFにて希釈する。バイオ起源のロジウム錯体を添加する(1mol%Rh)。混合液を110℃で加熱して定量的方法による粗エナミンを得る。溶媒を減圧下で除去してエナミンを迅速にクロマトグラフィー分離する。

【0186】

実施例 5 : 触媒の特徴付け

— Lewis酸特性

PGE(プラチノイド族)が豊富な根から得られて、かつHClで処理された灰由来の触媒の調製は画期的である。Lewis酸特性はピリジンを用いた吸着/脱離の技術およびIR分光法による研究により測定された。下記に示す結果はEco-Pd_{cat3}およびEco-Pd_{cat4}に関する。

【0187】

— Eco-Pd_{cat4}

10

20

30

40

50

1442 cm^{-1} および1599 cm^{-1} と1624 cm^{-1} との間の振動バンドは触媒のLewis酸性度を反映する。複数の型のLewis酸部位が示される。Lewis酸性度は市販の PdCl_2 で観察される酸性度とは異なる。つまり1600 cm^{-1} 近辺の信号は PdCl_2 の場合と比べてより高い周波数を示し、それは、あるLewis酸部位が、 PdCl_2 の場合と比べてより強いことを示唆する。

1526 cm^{-1} のバンドは PdCl_2 では存在しないBronsted酸性度に対応する。

【0188】

— Eco- $\text{Pd}_{\text{cat}3}$

1448 cm^{-1} と1606 cm^{-1} とでの信号はLewis酸性度に対応し、これは PdCl_2 に近い。

1527 cm^{-1} での信号は弱く、Bronsted酸性度との比較が困難である。おそらく1636 cm^{-1} での信号は強いLewis酸性度起因する。

この触媒のLewis酸性度は、 PdCl_2 のLewis酸性度により近い事に留意する。

【0189】

— 結論

Eco- $\text{Pd}_{\text{cat}4}$ およびEco- $\text{Pd}_{\text{cat}3}$ は異なる補完的な酸性度を有する。

Eco- $\text{Pd}_{\text{cat}4}$ は市販の PdCl_2 とは明白に区別される。

【0190】

実施例6：環境に優しい還元

一般的な操作方法：97%ギ酸を基質、活性Eco-Pdエコ触媒、トリエチルアミンの混合液に室温で添加する。溶液を還流させて基質が消えるまで、または反応が進行しなくなるまでGC MSでモニタリングする。触媒を濾過して除去して残渣は酢酸エチルで洗浄する。有機相は混合し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過して濃縮する。

【0191】

実施例7：異なる触媒でのXPSによる酸化度の特徴付け

調製された触媒の全てをXPSで分析する。根の熱処理は葉のシステムよりも困難である。このことは実行された条件には関係なくC、N、S、Pは金属材料と密着して存在する。特に硫黄はセイヨウカラシナやシロガラシなどのアブラナ科由来の灰および触媒の中に存在する。リンは植物の数多くのリン酸化代謝産物に由来する。これはホスホネートの形態で存在するので触媒のための毒物を構成しない。

【0192】

調製された材料の中に有意な違いが観察される。

分析は、Thermo Electron社製のESCALAB 250装置で実施する。励起源は単色光源、Al K α (1486.6 eV)である。分析された表面は直径400 μm である。284.8 eVにおける炭素C1sのC-C成分のエネルギーに関して光電子のスペクトルは結合エネルギーによって較正される。粉末を黒鉛粘着テープ上に分散する。

【0193】

定量段階は材料の異なる構成要素により放出された電子を計測することから成る。基準試料を用いることなく、収集された全ての電子は試料の100%構成要素であると考えられる。従って、これは半定量法である。

更に、異なる放射線／物質および電子／物質相互作用現象の考慮に、収集した数の電子に修正因子(Scofield係数)を適用する。各構成要素の原子パーセンテージを得る。

【0194】

これによりEco- $\text{Pd}_{\text{cat}2}$ の場合は下記の主要元素が見られる。

【0195】

10

20

30

40

【表 6】

名称	BEピーク	FWHM eV	面積(Area) (P) CPS.eV	At. %	Q
Cl2p	199.26	1.82	2370.18	2.62	1
C1s	284.88	1.86	29317.11	74.55	1
Pd3d	335.63	1.09	3057.57	0.49	1
Ca2p	347.40	1.45	1836.65	0.93	1
O1s	533.03	4.14	20105.61	17.97	1
Na1s	1072.23	1.50	9269.86	3.44	1

10

【0196】

図3: Pd3dおよびCa2p スキャン

【表 7】

名称	BEピーク	FWHM eV	面積(Area) (P) CPS.eV	At. %	Q
Pd3d5 A	335.67	1.17	1641.89	100.00	1
Pd3d3 A	340.95	1.17	1136.16	0.00	0

【0197】

根の穏やかな焼成では正常な炭素が多い状態が見られる。また、酸素と僅かな塩素（根のための軟水）およびナトリウムも有る。

20

パラジウムピークはデコンボリュートされた(deconvoluted)。パラジウムには単一種があり、パラジウムの酸性度が僅か1度であることを示す。文献によると、335.67 eV の結合エネルギーを伴う成分3d5/2はパラジウム (0) に対応する。従ってEco-Pd_{cat2}は金属パラジウムのみを含むと結論付けられる。

【0198】

この結果を、留意して最近の出版物、Plos One 2014, 9, issue 1, e87192 (Parker ら) で比較する。著者らはテトラクロロパラジウム酸カリウム溶液を用いた水耕栽培の実験室プラントモデル使用を記載している。従ってこの方法と目的は非常に異なる。生態学的見地は考慮されていない。つまりプラントの性質（問題に適さない実験室プラント）、Pd 塩（有機化学反応由来のニトロ化(nitrated)塩に代わるK₂PdCl₄）、生物学的知識（生物学的リズム、根系の生育能力、植物動態、生体内蓄積能力、リサイクル目的）は考慮されていない。XPC分析結果がPd(II)/Pd(0)混合液を誘導することは我々のアプローチの利点を反映している。この利点は有機合成におけるPco-Pd触媒の優越性により増強される。

30

【0199】

他の触媒のXPC分析から下記の結論が導き出される。

【0200】

【表 8】

触媒の名称	熱処理	酸処理	Pd(0)	Pd(II)
Eco-Pd _{cat1}	空气中	-	Pd(0)	PdO
Eco-Pd _{cat2}	アルゴン下	-	Pd(0)	-
Eco-Pd _{cat3}	空气中	HCl	-	PdCl _x , PdO,
Eco-Pd _{cat4}	アルゴン下	HCl	痕跡量	PdCl _x および PdO
Eco-Pd _{cat7}	空气中	HCOOH	Pd(0)	痕 跡 量 の Pd(II)
Eco-Pd _{cat8}	アルゴン下	HCOOH	Pd(0)	痕 跡 量 の Pd(II)

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/051823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/40 B01J23/56 B01J37/36 C02F3/32 B09C1/10
ADD.

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)

B01J C02F B09C

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PRABHA K PADMAVATHIAMMA ET AL: "Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants", WATER, AIR, AND SOIL POLLUTION, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 184, no. 1-4, 22 May 2007 (2007-05-22), pages 105-126, XP019535063, ISSN: 1573-2932, DOI: 10.1007/S11270-007-9401-5 the whole document	1-19
A	EP 1 806 177 A1 (JAPAN ENVIRO CHEMICALS LTD [JP]) 11 July 2007 (2007-07-11) the whole document	1-19

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2014

Date of mailing of the international search report

05/11/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 97/34714 A1 (PHYTOTEC INC [US]) 25 September 1997 (1997-09-25) the whole document claims 5,13 -----	1,3-12
A	STALS M ET AL: "Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals", JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, NL, vol. 87, no. 1, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 1-7, XP026807617, ISSN: 0165-2370 [retrieved on 2009-09-15] the whole document -----	1-19
A	LIEVENS C ET AL: "Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals", FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, vol. 87, no. 10-11, 1 August 2008 (2008-08-01), pages 1894-1905, XP022611182, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2007.10.021 [retrieved on 2007-11-21] the whole document -----	1-19
A	US 2005/217174 A1 (ANGLE JAY S [US] ET AL ANGLE JAY SCOTT [US] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) the whole document -----	1-19
A	US 2008/008676 A1 (JANARDANAN NAIR RADHAKRISHNAN [JP] ET AL) 10 January 2008 (2008-01-10) the whole document -----	1-19
A	US 4 525 218 A (CHEN LI F [US] ET AL) 25 June 1985 (1985-06-25) the whole document -----	1-19
A	CN 101 381 351 A (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN] UNIV SOUTH CHINA TECH) 11 March 2009 (2009-03-11) the whole document -----	1-19
	----- -/--	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/064487 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]; GRISON CLAUDE []) 3 June 2011 (2011-06-03) the whole document -----	1-19
Y	WO 2011/064462 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; GRISON CLAUDE [FR]; ESCARRE JOSE [FR]; UN) 3 June 2011 (2011-06-03) the whole document -----	1-19
A	YANG J G ET AL: "Heavy metal removal and crude bio-oil upgrade from <i>Sedum alfredii</i> Hance harvest using hydrothermal upgrading", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 179, no. 1-3, 15 July 2010 (2010-07-15), pages 1037-1041, XP027044961, ISSN: 0304-3894 [retrieved on 2010-05-11] the whole document -----	1-19
A	YANG ET AL: "Heavy metal removal and crude bio-oil upgrading from <i>Sedum plumbizincicola</i> harvest using hydrothermal upgrading process", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 101, no. 19, 1 October 2010 (2010-10-01), pages 7653-7657, XP027089417, ISSN: 0960-8524 [retrieved on 2010-05-23] the whole document -----	1-19
A	HU P J ET AL: "Tolerance, accumulation and distribution of zinc and cadmium in hyperaccumulator <i>Potentilla griffithii</i> ", ENVIRONMENTAL AND EXPERIMENTAL BOTANY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 66, no. 2, 1 May 2009 (2009-05-01), pages 317-325, XP026161711, ISSN: 0098-8472, DOI: 10.1016/J.ENVEXPBOT.2009.02.014 [retrieved on 2009-03-13] the whole document ----- -/--	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG S ET AL: "A newly found cadmium accumulator <i>Malva sinensis</i> Cavan", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 173, no. 1-3, 15 January 2010 (2010-01-15), pages 705-709, XP026782519, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.142 [retrieved on 2009-09-04] the whole document	1-19
A	TEOFILO VAMERALI ET AL: "Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review", ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 8, no. 1, 30 December 2009 (2009-12-30), pages 1-17, XP019765247, ISSN: 1610-3661 the whole document	1-19
X	WO 00/28093 A1 (CHANEY RUFUS L [US]; ANGLE JAY SCOTT [US]; LI YIN MING [US]; BAKER ALA) 18 May 2000 (2000-05-18) the whole document page 10, lines 5-9 claim 6	1-19
A	GUILLAUME LOSFELD ET AL: "Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for FriedelCrafts alkylation and acylation", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, vol. 189, no. 1, 21 February 2012 (2012-02-21), pages 111-116, XP028400049, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2012.02.044 [retrieved on 2012-03-05] the whole document	1-19
X,P	WO 2013/150197 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 10 October 2013 (2013-10-10) the whole document claims	1-15
X,P	WO 2014/016509 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 30 January 2014 (2014-01-30) the whole document claims	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/083304 A2 (UNIV BAR ILAN [IL]; YISSUM RES DEV CO [IL]; GEDANKEN AHARON [IL]; TEL-) 26 July 2007 (2007-07-26)	6-14
A	the whole document page 3, line 9 - page 5, line 6 claims	1-5, 15-19
X	WO 2006/096472 A1 (CORNELL RESAERCH FOUNDATIONS I [US]; HARMAN GARY E [US]; SPITTLER TERR) 14 September 2006 (2006-09-14)	6-14
A	the whole document	1-5, 15-19
X	GB 1 604 768 A (JOHNSON MATTHEYS & CO LTD) 16 December 1981 (1981-12-16)	1-19
Y	the whole document	1-19
Y	KHAIWAL RAVINDRA ET AL: "Platinum group elements in the environment and their health risk", SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, vol. 318, no. 1-3, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 1-43, XP055112626, ISSN: 0048-9697, DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3 the whole document Pages 25-27: "9. Biaccumulation and biological activity", plantes selon la demande	1-19
X	WO 94/29226 A1 (PHYTOTECH INC [US]) 22 December 1994 (1994-12-22) the whole document page 5, lines 1-26 page 6, lines 27-33 table 1	1-19
X	EP 2 327 476 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST [KR]) 1 June 2011 (2011-06-01)	1-5, 16-19
A	the whole document paragraphs [0021], [0022], [0027]	6-15
A	JAMES R. KASTNER ET AL: "Low Temperature Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide and Methanethiol Using Wood and Coal Fly Ash", ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 37, no. 11, 1 June 2003 (2003-06-01), pages 2568-2574, XP055123527, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es0259988 the whole document	1-19

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOLAR ET AL: "Low temperature catalytic oxidation of aldehydes using wood fly ash and molecular oxygen", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 76, no. 3-4, 29 October 2007 (2007-10-29), pages 203-217, XP022318395, ISSN: 0926-3373 the whole document -----	1-19
E	WO 2014/128283 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 28 August 2014 (2014-08-28) the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/051823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1806177	A1	11-07-2007	EP 1806177 A1 11-07-2007
		JP 5129961 B2	30-01-2013
		US 2007265475 A1	15-11-2007
		WO 2006028035 A1	16-03-2006
WO 9734714	A1	25-09-1997	AU 725833 B2 19-10-2000
		AU 2424297 A	10-10-1997
		EP 0888197 A1	07-01-1999
		WO 9734714 A1	25-09-1997
US 2005217174	A1	06-10-2005	US 2005217174 A1 06-10-2005
		US 2007031958 A1	08-02-2007
US 2008008676	A1	10-01-2008	CA 2656890 A1 10-01-2008
		CN 101563110 A	21-10-2009
		EP 2037867 A2	25-03-2009
		JP 5426369 B2	26-02-2014
		JP 2009540913 A	26-11-2009
		KR 20090025329 A	10-03-2009
		US 2008008676 A1	10-01-2008
		WO 2008004184 A2	10-01-2008
US 4525218	A	25-06-1985	NONE
CN 101381351	A	11-03-2009	NONE
WO 2011064487	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1 03-06-2011
		CN 102821844 A	12-12-2012
		EP 2504096 A1	03-10-2012
		JP 2013512084 A	11-04-2013
		JP 2013512085 A	11-04-2013
		US 2012316340 A1	13-12-2012
		WO 2011064462 A1	03-06-2011
		WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2011064462	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1 03-06-2011
		CN 102821844 A	12-12-2012
		EP 2504096 A1	03-10-2012
		JP 2013512084 A	11-04-2013
		JP 2013512085 A	11-04-2013
		US 2012316340 A1	13-12-2012
		WO 2011064462 A1	03-06-2011
		WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 0028093	A1	18-05-2000	AT 452997 T 15-01-2010
		AU 1346100 A	29-05-2000
		BR 9915206 A	31-07-2001
		CA 2348483 A1	18-05-2000
		EP 1133576 A1	19-09-2001
		ID 29038 A	26-07-2001
		JP 4996010 B2	08-08-2012
		JP 2002529234 A	10-09-2002
		JP 2011224565 A	10-11-2011
		TR 200101331 T2	21-09-2001
		TR 200200268 T2	21-08-2002
		TR 200200389 T2	21-06-2002
		TR 200705408 T2	24-12-2007
		WO 0028093 A1	18-05-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/051823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013150197 A1	10-10-2013	FR 2987759 A1 WO 2013150197 A1	13-09-2013 10-10-2013
WO 2014016509 A1	30-01-2014	FR 2993480 A1 WO 2014016509 A1	24-01-2014 30-01-2014
WO 2007083304 A2	26-07-2007	EP 1979063 A2 US 2010218645 A1 WO 2007083304 A2	15-10-2008 02-09-2010 26-07-2007
WO 2006096472 A1	14-09-2006	CA 2599660 A1 EP 1855774 A1 US 2008277351 A1 WO 2006096472 A1	14-09-2006 21-11-2007 13-11-2008 14-09-2006
GB 1604768 A	16-12-1981	NONE	
WO 9429226 A1	22-12-1994	AU 678262 B2 AU 7049994 A CA 2163666 A1 EP 0701537 A1 IL 109653 A RU 2142434 C1 US 5393426 A WO 9429226 A1	22-05-1997 03-01-1995 22-12-1994 20-03-1996 11-04-1999 10-12-1999 28-02-1995 22-12-1994
EP 2327476 A1	01-06-2011	EP 2327476 A1 JP 5417302 B2 JP 2011101880 A KR 20110051306 A US 2011111948 A1 US 2014024522 A1	01-06-2011 12-02-2014 26-05-2011 18-05-2011 12-05-2011 23-01-2014
WO 2014128283 A1	28-08-2014	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J23/40 B01J23/56 B01J37/36 C02F3/32 B09C1/10 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C02F B09C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PRABHA K PADMAVATHIAMMA ET AL: "Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants", WATER, AIR, AND SOIL POLLUTION, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 184, no. 1-4, 22 mai 2007 (2007-05-22), pages 105-126, XP019535063, ISSN: 1573-2932, DOI: 10.1007/S11270-007-9401-5 le document en entier -----	1-19
A	EP 1 806 177 A1 (JAPAN ENVIRO CHEMICALS LTD [JP]) 11 juillet 2007 (2007-07-11) le document en entier ----- -/--	1-19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 octobre 2014		05/11/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Gosselin, Daniel

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	W0 97/34714 A1 (PHYTOTECH INC [US]) 25 septembre 1997 (1997-09-25) le document en entier revendications 5,13 -----	1,3-12
A	STALS M ET AL: "Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals", JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, NL, vol. 87, no. 1, 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 1-7, XP026807617, ISSN: 0165-2370 [extrait le 2009-09-15] le document en entier -----	1-19
A	LIEVENS C ET AL: "Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals", FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, vol. 87, no. 10-11, 1 août 2008 (2008-08-01), pages 1894-1905, XP022611182, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2007.10.021 [extrait le 2007-11-21] le document en entier -----	1-19
A	US 2005/217174 A1 (ANGLE JAY S [US] ET AL ANGLE JAY SCOTT [US] ET AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06) le document en entier -----	1-19
A	US 2008/008676 A1 (JANARDANAN NAIR RADHAKRISHNAN [JP] ET AL) 10 janvier 2008 (2008-01-10) le document en entier -----	1-19
A	US 4 525 218 A (CHEN LI F [US] ET AL) 25 juin 1985 (1985-06-25) le document en entier -----	1-19
A	CN 101 381 351 A (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN] UNIV SOUTH CHINA TECH) 11 mars 2009 (2009-03-11) le document en entier -----	1-19
	----- -/--	

1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2011/064487 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]; GRISON CLAUDE []) 3 juin 2011 (2011-06-03) le document en entier -----	1-19
Y	WO 2011/064462 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; GRISON CLAUDE [FR]; ESCARRE JOSE [FR]; UN) 3 juin 2011 (2011-06-03) le document en entier -----	1-19
A	YANG J G ET AL: "Heavy metal removal and crude bio-oil upgrade from Sedum alfredii Hance harvest using hydrothermal upgrading", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 179, no. 1-3, 15 juillet 2010 (2010-07-15), pages 1037-1041, XP027044961, ISSN: 0304-3894 [extrait le 2010-05-11] le document en entier -----	1-19
A	YANG ET AL: "Heavy metal removal and crude bio-oil upgrading from Sedum plumbizincicola harvest using hydrothermal upgrading process", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 101, no. 19, 1 octobre 2010 (2010-10-01), pages 7653-7657, XP027089417, ISSN: 0960-8524 [extrait le 2010-05-23] le document en entier -----	1-19
A	HU P J ET AL: "Tolerance, accumulation and distribution of zinc and cadmium in hyperaccumulator Potentilla griffithii", ENVIRONMENTAL AND EXPERIMENTAL BOTANY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 66, no. 2, 1 mai 2009 (2009-05-01), pages 317-325, XP026161711, ISSN: 0098-8472, DOI: 10.1016/J.ENVEXPBOT.2009.02.014 [extrait le 2009-03-13] le document en entier ----- -/--	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ZHANG S ET AL: "A newly found cadmium accumulator <i>Malva sinensis</i> Cavan", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 173, no. 1-3, 15 janvier 2010 (2010-01-15), pages 705-709, XP026782519, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.142 [extrait le 2009-09-04] le document en entier -----	1-19
A	TEOFILO VAMERALI ET AL: "Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review", ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 8, no. 1, 30 décembre 2009 (2009-12-30), pages 1-17, XP019765247, ISSN: 1610-3661 le document en entier -----	1-19
X	WO 00/28093 A1 (CHANEY RUFUS L [US]; ANGLE JAY SCOTT [US]; LI YIN MING [US]; BAKER ALA) 18 mai 2000 (2000-05-18) le document en entier page 10, ligne 5-9 revendication 6 -----	1-19
A	GUILLAUME LOSFELD ET AL: "Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for FriedelCrafts alkylation and acylation", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, vol. 189, no. 1, 21 février 2012 (2012-02-21), pages 111-116, XP028400049, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2012.02.044 [extrait le 2012-03-05] le document en entier -----	1-19
X,P	WO 2013/150197 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 10 octobre 2013 (2013-10-10) le document en entier revendications -----	1-15
X,P	WO 2014/016509 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 30 janvier 2014 (2014-01-30) le document en entier revendications -----	1-15
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2007/083304 A2 (UNIV BAR ILAN [IL]; YISSUM RES DEV CO [IL]; GEDANKEN AHARON [IL]; TEL-) 26 juillet 2007 (2007-07-26)	6-14
A	le document en entier page 3, ligne 9 - page 5, ligne 6 revendications	1-5, 15-19
X	WO 2006/096472 A1 (CORNELL RESAERCH FOUNDATIONS I [US]; HARMAN GARY E [US]; SPITTLER TERR) 14 septembre 2006 (2006-09-14)	6-14
A	le document en entier	1-5, 15-19
X	GB 1 604 768 A (JOHNSON MATTHEYS & CO LTD) 16 décembre 1981 (1981-12-16)	1-19
Y	le document en entier	1-19
Y	KHAIWAL RAVINDRA ET AL: "Platinum group elements in the environment and their health risk", SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, vol. 318, no. 1-3, 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 1-43, XP055112626, ISSN: 0048-9697, DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3 le document en entier Pages 25-27: "9. Biaccumulation and biological activity", plantes selon la demande	1-19
X	WO 94/29226 A1 (PHYTOTECH INC [US]) 22 décembre 1994 (1994-12-22) le document en entier page 5, ligne 1-26 page 6, ligne 27-33 tableau 1	1-19
X	EP 2 327 476 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST [KR]) 1 juin 2011 (2011-06-01)	1-5, 16-19
A	le document en entier alinéas [0021], [0022], [0027]	6-15
A	JAMES R. KASTNER ET AL: "Low Temperature Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide and Methanethiol Using Wood and Coal Fly Ash", ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 37, no. 11, 1 juin 2003 (2003-06-01), pages 2568-2574, XP055123527, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es0259988 le document en entier	1-19
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	KOLAR ET AL: "Low temperature catalytic oxidation of aldehydes using wood fly ash and molecular oxygen", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 76, no. 3-4, 29 octobre 2007 (2007-10-29), pages 203-217, XP022318395, ISSN: 0926-3373 le document en entier -----	1-19
E	WO 2014/128283 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER II [FR]) 28 août 2014 (2014-08-28) le document en entier -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1806177	A1	11-07-2007	EP 1806177 A1	11-07-2007
			JP 5129961 B2	30-01-2013
			US 2007265475 A1	15-11-2007
			WO 2006028035 A1	16-03-2006
WO 9734714	A1	25-09-1997	AU 725833 B2	19-10-2000
			AU 2424297 A	10-10-1997
			EP 0888197 A1	07-01-1999
			WO 9734714 A1	25-09-1997
US 2005217174	A1	06-10-2005	US 2005217174 A1	06-10-2005
			US 2007031958 A1	08-02-2007
US 2008008676	A1	10-01-2008	CA 2656890 A1	10-01-2008
			CN 101563110 A	21-10-2009
			EP 2037867 A2	25-03-2009
			JP 5426369 B2	26-02-2014
			JP 2009540913 A	26-11-2009
			KR 20090025329 A	10-03-2009
			US 2008008676 A1	10-01-2008
			WO 2008004184 A2	10-01-2008
US 4525218	A	25-06-1985	AUCUN	
CN 101381351	A	11-03-2009	AUCUN	
WO 2011064487	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 2011064462	A1	03-06-2011	CA 2781832 A1	03-06-2011
			CN 102821844 A	12-12-2012
			EP 2504096 A1	03-10-2012
			JP 2013512084 A	11-04-2013
			JP 2013512085 A	11-04-2013
			US 2012316340 A1	13-12-2012
			WO 2011064462 A1	03-06-2011
			WO 2011064487 A1	03-06-2011
WO 0028093	A1	18-05-2000	AT 452997 T	15-01-2010
			AU 1346100 A	29-05-2000
			BR 9915206 A	31-07-2001
			CA 2348483 A1	18-05-2000
			EP 1133576 A1	19-09-2001
			ID 29038 A	26-07-2001
			JP 4996010 B2	08-08-2012
			JP 2002529234 A	10-09-2002
			JP 2011224565 A	10-11-2011
			TR 200101331 T2	21-09-2001
			TR 200200268 T2	21-08-2002
			TR 200200389 T2	21-06-2002
			TR 200705408 T2	24-12-2007
			WO 0028093 A1	18-05-2000

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051823

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013150197 A1	10-10-2013	FR 2987759 A1 WO 2013150197 A1	13-09-2013 10-10-2013
WO 2014016509 A1	30-01-2014	FR 2993480 A1 WO 2014016509 A1	24-01-2014 30-01-2014
WO 2007083304 A2	26-07-2007	EP 1979063 A2 US 2010218645 A1 WO 2007083304 A2	15-10-2008 02-09-2010 26-07-2007
WO 2006096472 A1	14-09-2006	CA 2599660 A1 EP 1855774 A1 US 2008277351 A1 WO 2006096472 A1	14-09-2006 21-11-2007 13-11-2008 14-09-2006
GB 1604768 A	16-12-1981	AUCUN	
WO 9429226 A1	22-12-1994	AU 678262 B2 AU 7049994 A CA 2163666 A1 EP 0701537 A1 IL 109653 A RU 2142434 C1 US 5393426 A WO 9429226 A1	22-05-1997 03-01-1995 22-12-1994 20-03-1996 11-04-1999 10-12-1999 28-02-1995 22-12-1994
EP 2327476 A1	01-06-2011	EP 2327476 A1 JP 5417302 B2 JP 2011101880 A KR 20110051306 A US 2011111948 A1 US 2014024522 A1	01-06-2011 12-02-2014 26-05-2011 18-05-2011 12-05-2011 23-01-2014
WO 2014128283 A1	28-08-2014	AUCUN	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
C 0 7 C	5/03	(2006.01)	C 0 7 C	5/03	4 H 0 3 9	
C 0 7 C	9/15	(2006.01)	C 0 7 C	9/15	4 H 0 4 9	
C 0 7 F	7/08	(2006.01)	C 0 7 F	7/08		C
C 0 7 C	69/753	(2006.01)	C 0 7 C	69/753		Z
C 0 7 C	69/74	(2006.01)	C 0 7 C	69/74		Z
C 0 7 C	67/333	(2006.01)	C 0 7 C	67/333		
C 0 7 C	43/205	(2006.01)	C 0 7 C	43/205		B
C 0 7 C	41/18	(2006.01)	C 0 7 C	41/18		
C 0 7 C	211/21	(2006.01)	C 0 7 C	211/21		
C 0 7 C	209/68	(2006.01)	C 0 7 C	209/68		
C 0 7 C	29/04	(2006.01)	C 0 7 C	29/04		
C 0 7 C	15/52	(2006.01)	C 0 7 C	15/52		
C 0 7 C	2/58	(2006.01)	C 0 7 C	2/58		
C 0 7 C	43/215	(2006.01)	C 0 7 C	43/215		
C 0 7 C	69/618	(2006.01)	C 0 7 C	69/618		
C 0 7 C	69/734	(2006.01)	C 0 7 C	69/734		Z
C 0 7 C	255/54	(2006.01)	C 0 7 C	255/54		
C 0 7 C	253/14	(2006.01)	C 0 7 C	253/14		
C 0 7 C	45/34	(2006.01)	C 0 7 C	45/34		
C 0 7 C	15/16	(2006.01)	C 0 7 C	15/16		
C 0 7 C	49/04	(2006.01)	C 0 7 C	49/04		A
C 0 7 C	45/69	(2006.01)	C 0 7 C	49/04		E
C 0 7 C	49/784	(2006.01)	C 0 7 C	45/69		
C 0 7 C	47/54	(2006.01)	C 0 7 C	49/784		
C 0 7 C	45/29	(2006.01)	C 0 7 C	47/54		
C 0 7 C	211/27	(2006.01)	C 0 7 C	45/29		
C 0 7 C	41/30	(2006.01)	C 0 7 C	211/27		
C 0 7 C	45/68	(2006.01)	C 0 7 C	43/205		D
C 0 7 C	205/06	(2006.01)	C 0 7 C	41/30		
C 0 7 C	201/12	(2006.01)	C 0 7 C	45/68		
C 0 7 C	255/50	(2006.01)	C 0 7 C	205/06		
C 0 7 C	253/30	(2006.01)	C 0 7 C	201/12		
C 0 7 C	69/587	(2006.01)	C 0 7 C	255/50		
C 0 7 C	67/38	(2006.01)	C 0 7 C	253/30		
C 0 7 D	311/78	(2006.01)	C 0 7 C	69/587		
C 0 7 D	209/52	(2006.01)	C 0 7 C	67/38		
C 0 7 D	333/38	(2006.01)	C 0 7 D	311/78		
C 0 7 B	53/00	(2006.01)	C 0 7 D	209/52		
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 D	333/38		
			C 0 7 B	53/00		A
			C 0 7 B	61/00	3 0 0	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(74)代理人 100159385

弁理士 甲斐 伸二

(74)代理人 100163407

弁理士 金子 裕輔

(74)代理人 100166936

弁理士 稲本 潔

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(72)発明者 グリソン, クロード

フランス、エフー 3 4 1 7 0 カステルノールーレ、リュ デ バスティッド、2 9

(72)発明者 エスカンド, ヴァンサン

フランス、エフー 3 4 0 0 0 モンペリエ、リュ デュ トリオレ、5 9 8

(72)発明者 ベス, クレメンス

フランス、エフー 3 4 1 7 0 カステルノールーレ、リュ デ バスティッド、2 9

(72)発明者 ルナール, ブリスーロイク

フランス、エフー 3 4 0 8 0 モンペリエ、リュ ルイ マルタン ベトゥー、3 1 4

Fターム(参考) 4C023 HA02

4C062 HH66

4C204 BB09 CB05 DB01 EB01 FB03 GB01

4G169 AA02 AA06 BA26B BA27A BA27B BC31B BC70A BC71A BC71B BC72A

BC72B BC73A BC74A BC75A BC75B BE01B BE38B CB02 CB07 CB25

CB59 CB67 CB72 CB76 DA02 DA03

4H006 AA02 AC11 AC28 AC29 AC54 AC81 BA24 BA26 BA81 BE30

BJ20 BJ30 BJ50 BP30

4H039 CA19 CA40 CA41 CA70 CA92 CB10 CH40 CJ10

4H049 VN01 VP01 VQ07 VR24 VS02 VT17 VW02