

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局
(43) 国際公開日
2021年6月3日(03.06.2021)

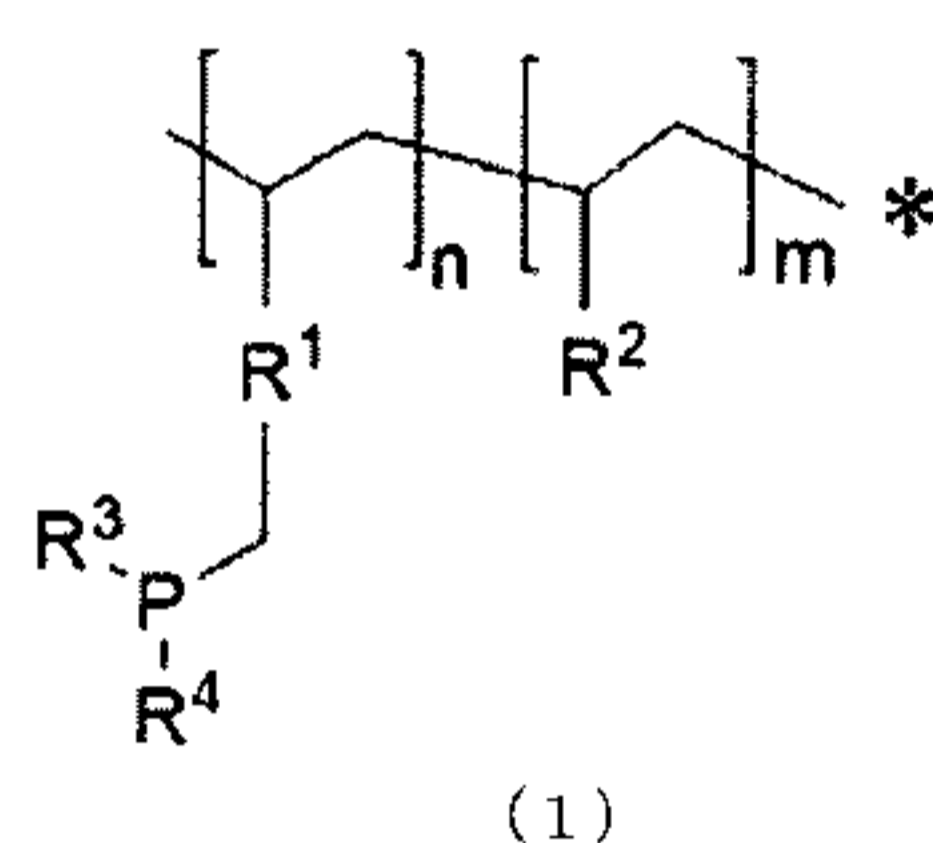


(10) 国際公開番号
WO 2021/106981 A1

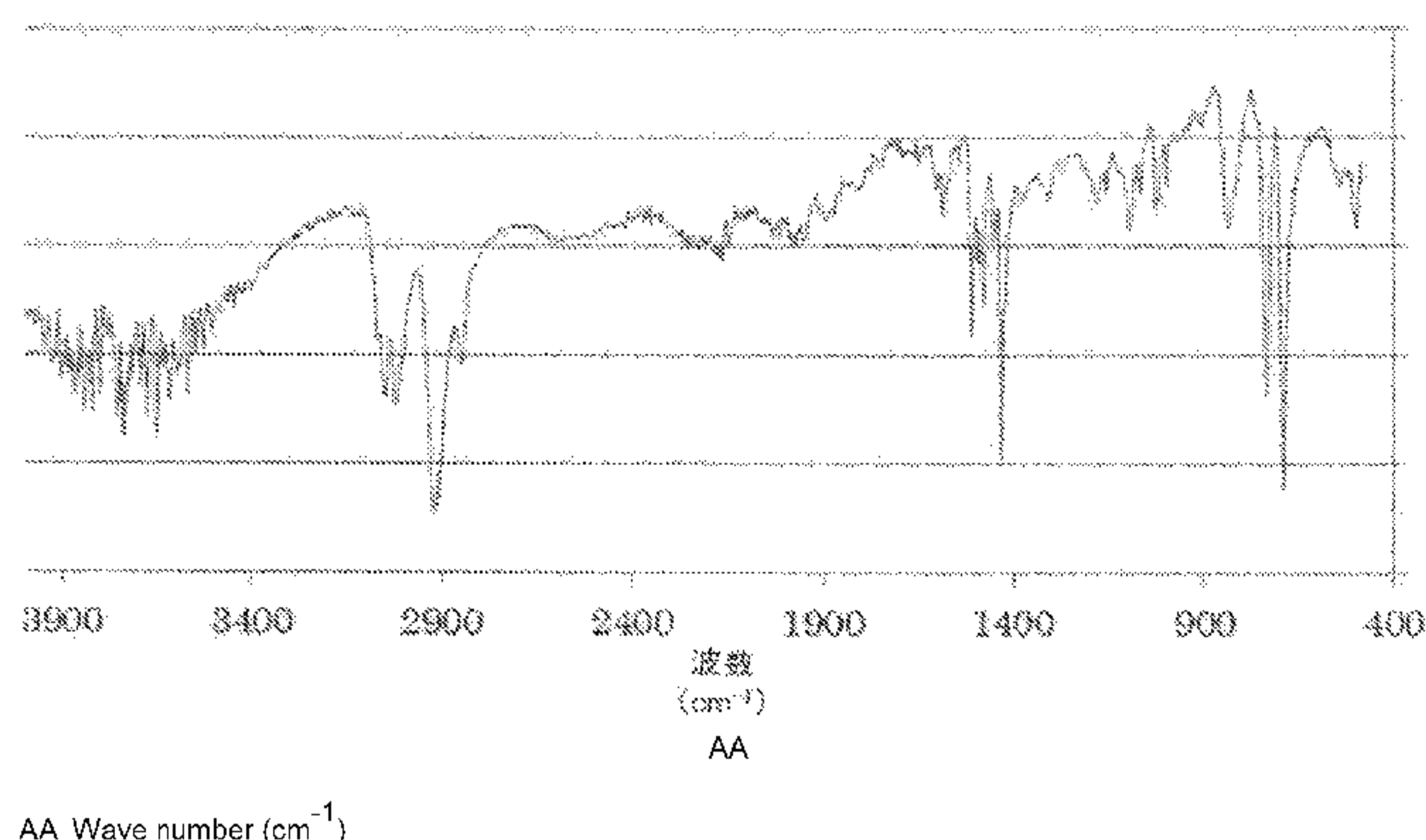
- (51) 国際特許分類:
C08F 8/40 (2006.01) *B01J 31/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043947
- (22) 国際出願日: 2020年11月26日(26.11.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-214682 2019年11月27日(27.11.2019) JP
- (71) 出願人: 丸善石油化学株式会社 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1048502 東京都中央区入船二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐賀 勇太 (SAGA Yuta); 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社 研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中村 行孝, 外 (NAKAMURA Yukitaka et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: COMPLEX COMPOUND AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 錯体化合物およびその製造方法



[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide: a complex compound which is useful as a catalyst for a hydrophosphorylation reaction; and a production method therefor. [Solution] A complex compound according to the present invention is a complex compound of a transition metal and resin fine particles represented by general formula (1) (in general formula (1), R¹ represents a substituted or unsubstituted hydrocarbon group, R² represents a substituted or unsubstituted alkyl group or a substituted or unsubstituted aryl group, R³ and R⁴ each independently represent a

WO 2021/106981 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group, or a substituted or unsubstituted aryl group, the value of n and the value of m are in the range of 20-100% and in the range of 0-80%, respectively, with respect to 100% of the sum of the values of n and m, and * is a part bonded to the surface of a resin fine particle).

(57) 要約: [課題] ヒドロホスホリル化反応の触媒として有用な錯体化合物およびその製造方法の提供。 [解決手段] 本発明の錯体化合物は、下記一般式(1): (一般式(1)中、R¹は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、R²は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、nおよびmの値の合計100%に対して、nの値は20~100%の範囲内であり、mの値は0~80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。) で表される樹脂微粒子と、遷移金属との錯体化合物である。

明 細 書

発明の名称： 錯体化合物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、錯体化合物に関する。より詳細には、本発明は、ヒドロホスホリル化反応の触媒として有用な錯体化合物に関する。また、本発明は、該錯体化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機リン化合物は、例えば、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、医農薬、金属錯体の配位子等の様々な製品に幅広く使用されている化学物質である。近年、有機リン化合物は、機能性材料として金属表面処理剤、及び難燃性樹脂等の構成材料や電子材料分野においても、工業的に特に注目されている。

[0003] 有機リン化合物の中でも、アルケニルホスホン酸誘導体は、上記の様々な化学物質の有用な前駆体物質であるため、従来から様々な製造方法が検討されてきた。例えば、触媒を用いて、ホスホン酸のP(O)-H結合のアルキン類への付加反応（以下、ヒドロホスホリル化反応）によって、アルケニルホスホン酸誘導体を製造することが行われてきた。例えば、非特許文献1では、トリフェニルホスフィンが結合したポリスチレン樹脂に遷移金属を固定化した触媒を用いて、ヒドロホスホリル化反応を行うことが提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Chem. Lett. 2013, 42, 1065-1067

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、非特許文献1に記載のトリフェニルホスフィンが結合したポリスチレン樹脂に遷移金属を固定化した触媒では、樹脂表面のリン含量が十分ではなく、反応に必要なリン量を添加するためには非常に多くの樹脂量

が必要となったり、反応効率が低かったり、また、樹脂表面からの金属成分のリーチングが多く、副反応が多く進行するという問題があった。そのため、ヒドロホスホリル化反応に用いた際の反応効率に改善の余地があった。

[0006] したがって、本発明の目的は、ヒドロホスホリル化反応の触媒として有用な錯体化合物を提供することにある。

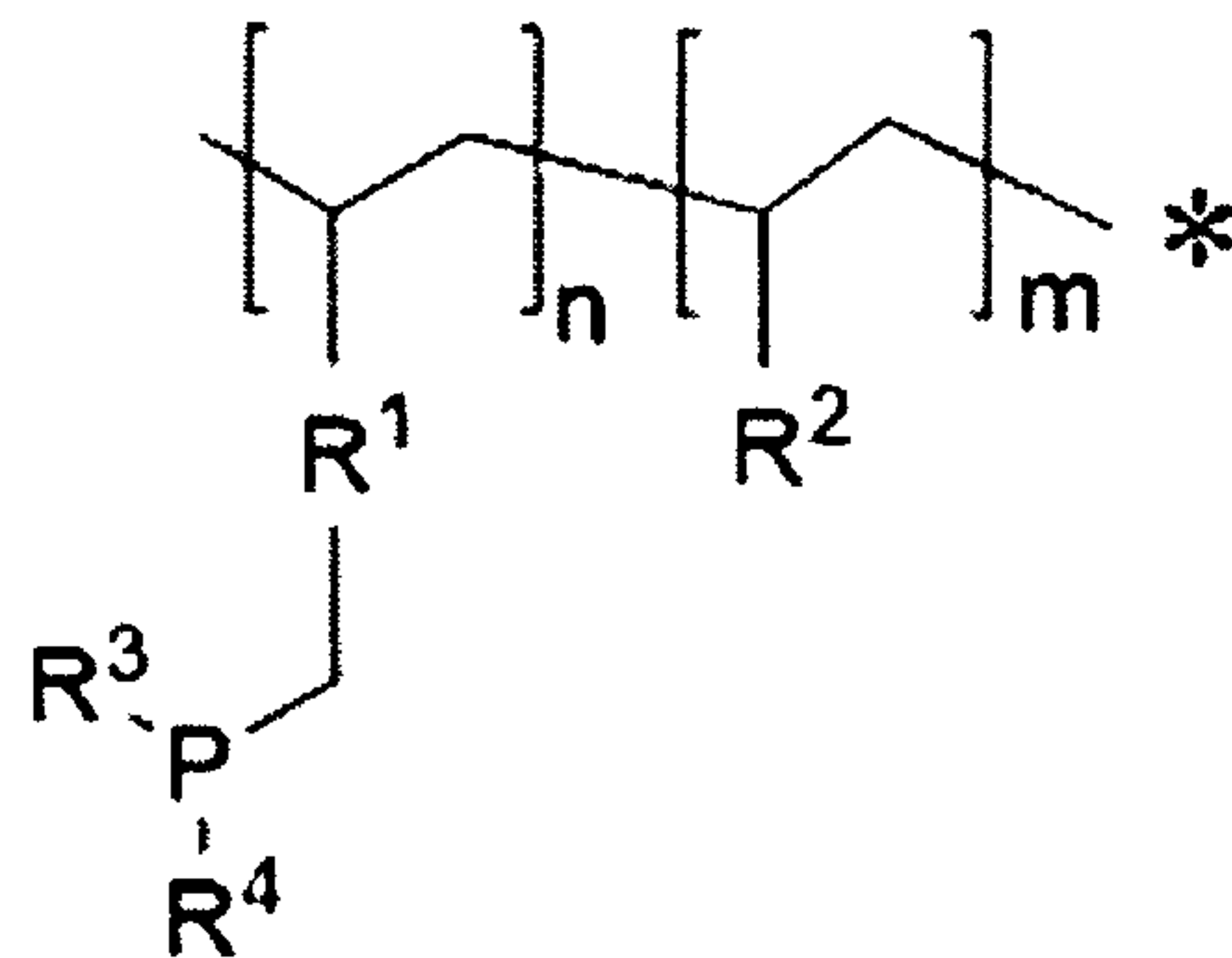
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、表面にホスフィン置換基を有する樹脂と遷移金属とを反応させることで、ヒドロホスホリル化反応の触媒として有用な錯体化合物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

[1] 下記一般式(1)：

[化1]



(1)

(一般式(1)中、R¹は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、R²は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、nおよびmの値の合計100%に対して、nの値は20~100%の範囲内であり、mの値は0~80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。)

で表される樹脂微粒子と、遷移金属との錯体化合物。

[2] 前記樹脂微粒子中のホスフィン基と前記遷移金属の物質量比が10 : 1 ~ 1 : 2である、[1]に記載の錯体化合物。

[3] 一般式(1)中、R¹は、炭素数が6~12の炭化水素基である、[1]または[2]に記載の錯体化合物。

[4] 一般式(1)中、R²は、炭素数が1~8のアルキル基、または炭素数が5~12のアリール基である、[1]~[3]のいずれかに記載の錯体化合物。

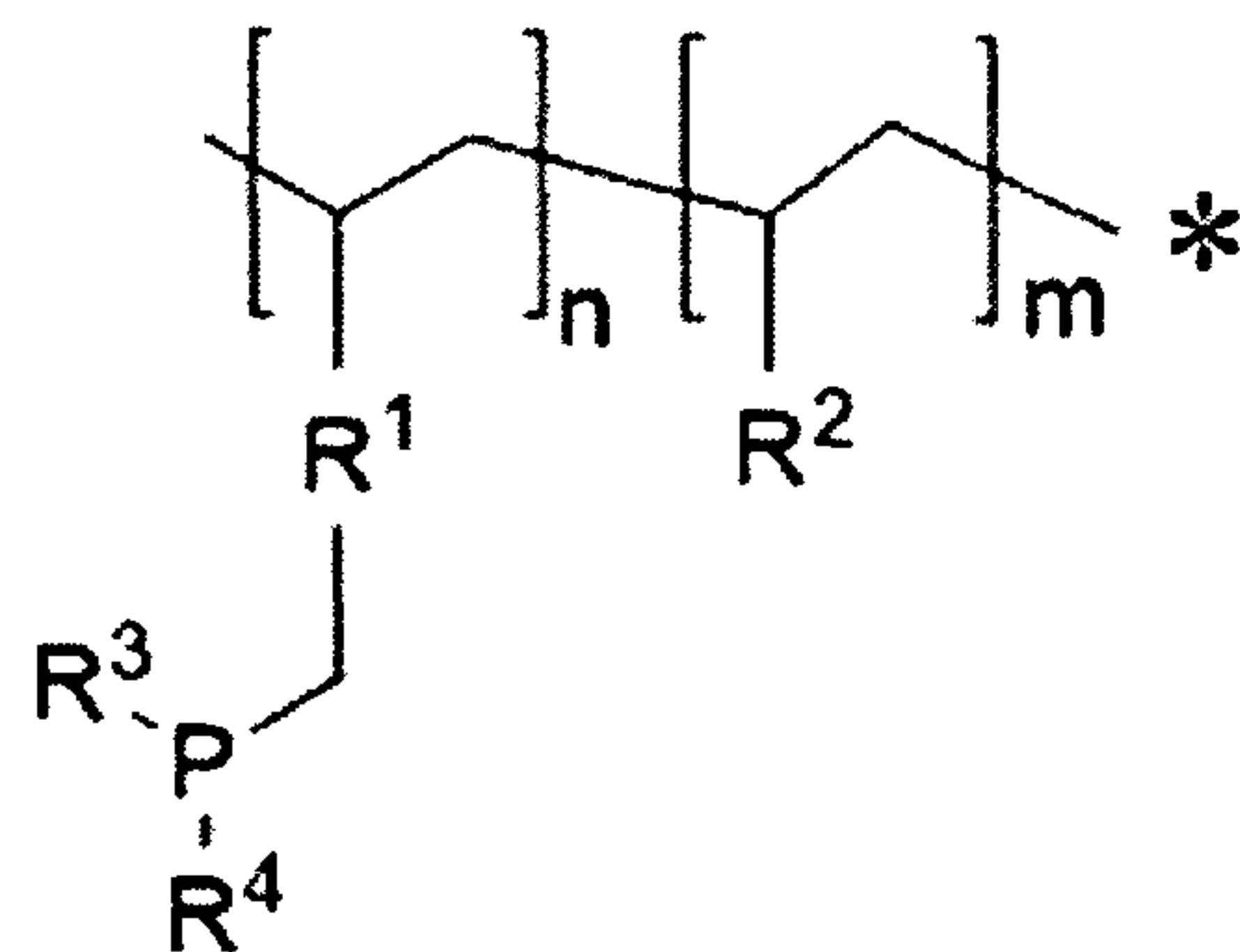
[5] 一般式(1)中、R³およびR⁴は、炭素数が1~8のアルキル基、または炭素数が5~12のアリール基である、[1]~[4]のいずれかに記載の錯体化合物。

[6] 前記遷移金属が、ニッケルまたはパラジウムである、[1]~[5]のいずれかに記載の錯体化合物。

[7] ヒドロホスホリル化反応の触媒として用いられる、[1]~[6]のいずれかに記載の錯体化合物。

[8] 下記一般式(1) :

[化2]



(1)

(一般式(1)中、R¹は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、R²は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、nおよびmの値の合計100%に対して、nの値は20~100%の範囲内であり、

mの値は0～80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。
)

で表される樹脂微粒子と、遷移金属化合物とを、有機溶媒の存在下で反応させる工程を含む、錯体化合物の製造方法。

[9] 前記遷移金属化合物がゼロ価ニッケル化合物である、[8]に記載の錯体化合物の製造方法。

[10] 前記ゼロ価ニッケル化合物が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、およびニッケルカルボニルからなる群から選択される少なくとも1種である、[9]に記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ヒドロホスホリル化反応の触媒として有用な錯体化合物およびその製造方法を提供することができる。本発明の錯体化合物は、触媒として、室温以上の温度条件下においてヒドロホスホリル化反応を効率良く進行させることができる。また、本発明の錯体化合物は、原料に安価な市販の材料を用いることができるため、製造コストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]樹脂微粒子(I)のIRスペクトルを示す図である。

[図2]樹脂微粒子(II)のIRスペクトルを示す図である。

[図3]樹脂微粒子(III)のIRスペクトルを示す図である。

[図4]樹脂微粒子(IV)の酸化処理品のIRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

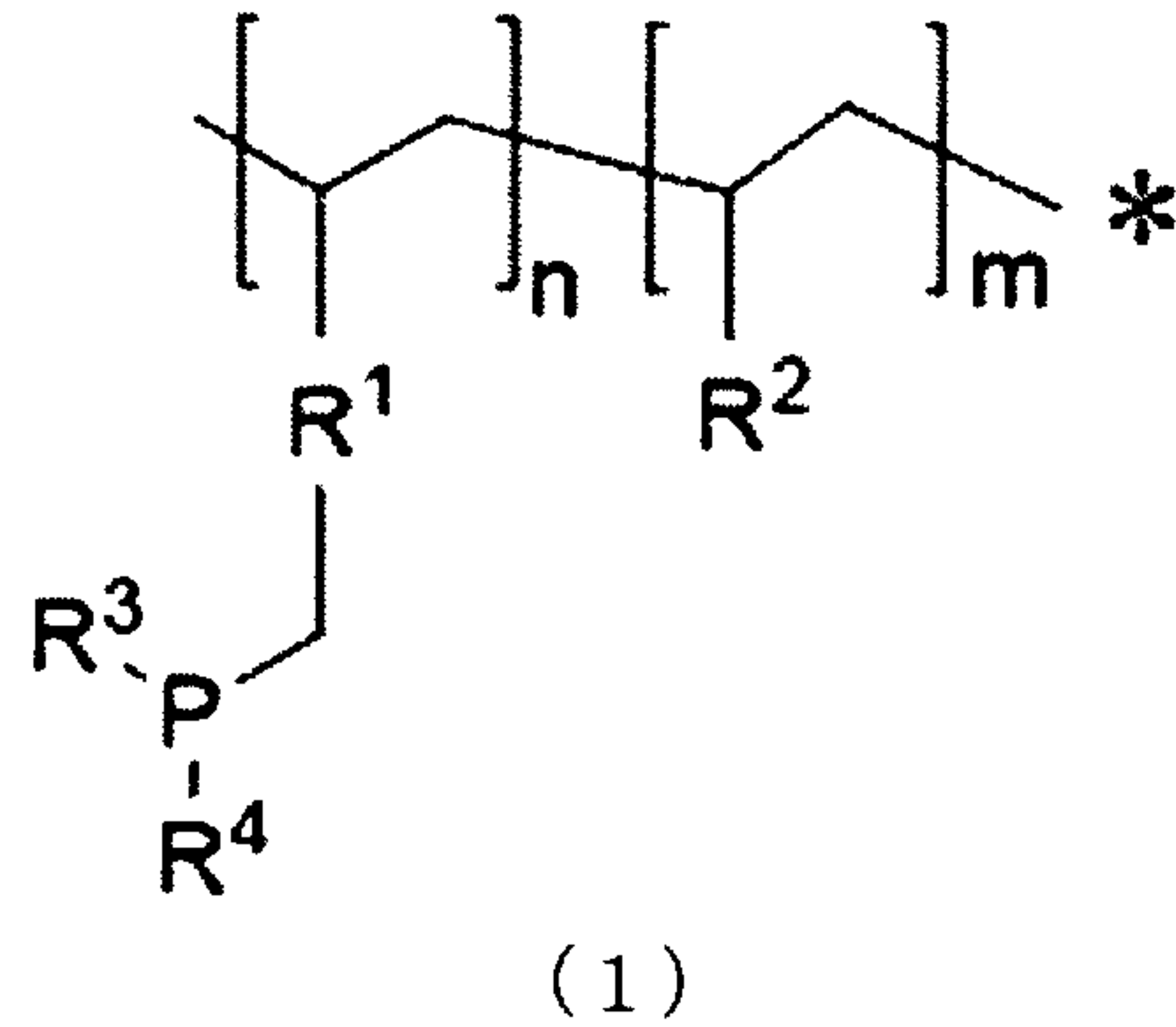
[0011] [錯体化合物]

本発明の錯体化合物は、下記で詳述する樹脂微粒子と、遷移金属との錯体化合物(樹脂担持遷移金属錯体)であり、ヒドロホスホリル化反応の触媒として用いることができる。このような錯体化合物は、樹脂微粒子の表面に高濃度にホスフィン置換基を有することで、室温以上の温度条件下においてヒドロホスホリル化反応を効率良く進行させることができる。

[0012] (樹脂微粒子)

錯体化合物を形成する樹脂微粒子は、下記一般式(1)で表される。

[化3]



(一般式(1)中、R¹は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、R²は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、nおよびmの値の合計100%に対して、nの値は20~100%の範囲内であり、mの値は0~80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。)

[0013] 一般式(1)中、R¹の置換もしくは非置換の炭化水素基としては、炭素数6~12の炭化水素基が好ましい。なお、上記炭素数に置換基の炭素数は含まれない。炭素数6~12の炭化水素基としては、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。これらの中でもR¹は、芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0014] 一般式(1)中、R²の置換もしくは非置換のアルキル基としては、炭素数が1~8のアルキル基が好ましく、置換もしくは非置換のアリール基としては、炭素数が5~12のアリール基が好ましい。なお、上記炭素数に置換基の炭素数は含まれない。炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エ

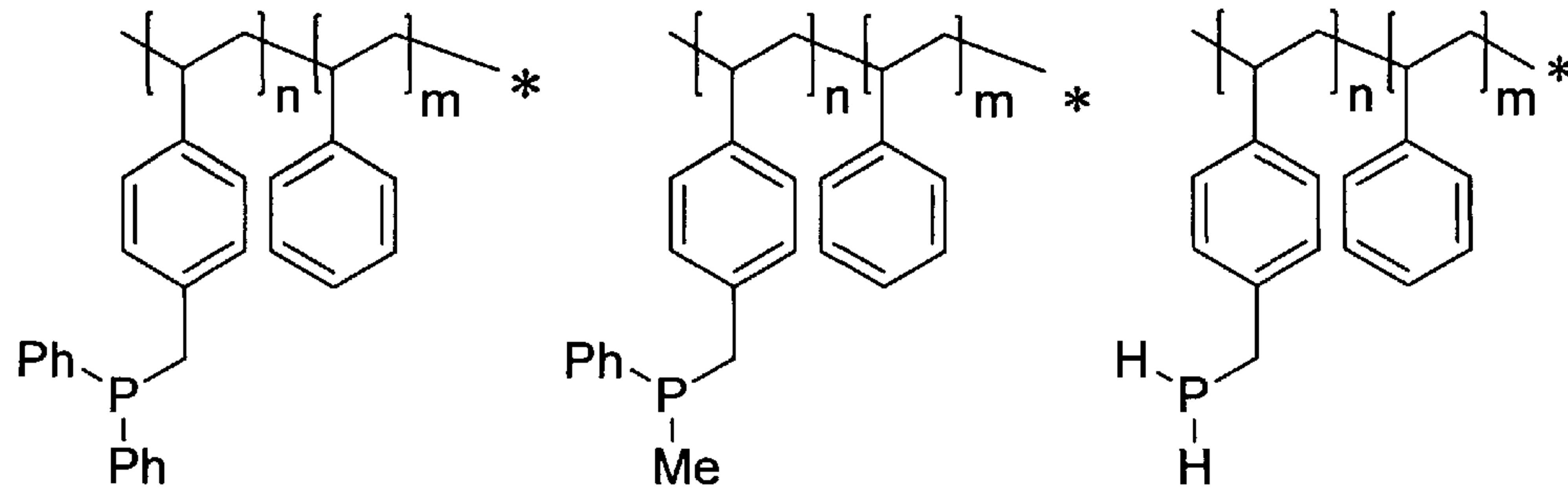
チル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。炭素数が5~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^2 は、芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

[0015] 一般式(1)中、 R^3 および R^4 の置換もしくは非置換のアルキル基としては、炭素数が1~8のアルキル基が好ましく、置換もしくは非置換のアリール基としては、炭素数が5~12のアリール基が好ましい。なお、上記炭素数に置換基の炭素数は含まれない。炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。炭素数が5~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

[0016] 一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、複素環基、アルキリデン基、アミノ基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、およびオキソ基等が挙げられる。また、置換基に含まれる炭素数は好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1~3である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、フッ素原子を有してもよい。

[0017] 一般式(1)で表される樹脂の具体例としては、例えば、下記式で表される樹脂が挙げられる。

[化4]



[0018] 一般式(1)中、 n および m の値の合計100%に対して、 n の値は20~100%であり、好ましくは50~100%であり、より好ましくは80~100%であり、 m の値は0~80%であり、好ましくは0~50%であり、より好ましくは0~20%である。

[0019] 一般式(1)で表される樹脂微粒子は、以下の方法により製造することができる。例えば、窒素雰囲気下、反応容器中にメリフィールド樹脂とアルカリ金属の有機リン化合物やエステル結合を持つ三価の有機リン化合物とを加え、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で1~48時間反応させることで、樹脂微粒子を製造することができる。なお、メリフィールド樹脂とは、スチレン・クロロメチルスチレン架橋樹脂のことである。アルカリ金属の有機リン化合物としては、例えば、ナトリウムジフェニルホスフィド、ナトリウムメチルフェニルホスフィド等が挙げられる。エステル結合を持つ三価の有機リン化合物としては、例えば、亜リン酸トリエチル、ジフェニル亜ホスフィン酸メチル等が挙げられる。

[0020] また、窒素雰囲気下、反応容器中にエテニルフェニルメチルマグネシウムクロリドとハロゲン化ホスフィンとを加え、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で1~48時間反応させて得られるホスフィニルメチルスチレンとスチレン、架橋剤を懸濁重合することで、樹脂微粒子を製造することができる。

[0021] 樹脂微粒子は、*で樹脂微粒子表面と結合しているため、表面のリン含量が高く、好ましくは 1.3 mmol/g 以上であり、より好ましくは 2.0 mmol/g 以上であり、さらに好ましくは 2.5 mmol/g 以上である。

。樹脂微粒子表面のリン含量は、元素分析、有機ハライド化合物の吸着量、および酸化還元滴定により測定することができる。

[0022] 樹脂微粒子は、従来公知の方法により分級したり、反応条件を調節したりすることで、所望の粒子径に調整することができる。樹脂微粒子の大きさは特に限定されるものではないが、遷移金属との錯体の形成し易さと反応効率の観点から、平均粒子径が好ましくは $1\sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\sim 100\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $30\sim 75\ \mu\text{m}$ である。樹脂微粒子の平均粒子径は、レーザー回折式の粒度分布測定装置やふるい分け法（JIS K 0069：1992）を使用して測定することができる。

[0023] （遷移金属）

錯体化合物を形成する遷移金属としては、ニッケル、パラジウム、およびロジウムが挙げられ、ニッケルが好ましい。特に樹脂微粒子とニッケルが形成した錯体化合物を触媒として用いることで、室温（ 20°C ）以上 100°C 未満の温度条件下においてヒドロホスホリル化反応を効率良く進行させることができる。

[0024] 樹脂微粒子中のホスフィン基と遷移金属の物質比は、錯体化合物を形成できれば特に限定されないが、好ましくは $10:1\sim 1:2$ であり、より好ましくは $8:1\sim 1:1$ であり、さらに好ましくは $5:1\sim 2:1$ である。

[0025] [錯体化合物の製造方法]

本発明の錯体化合物の製造方法は、上記一般式（1）で表される樹脂微粒子と、遷移金属化合物とを、有機溶媒の存在下で反応させる工程を含むものである。一般式（1）で表される樹脂微粒子については、上記で詳述した通りである。

[0026] 錯体化合物の製造方法に用いる遷移金属化合物は、ニッケル化合物またはパラジウム化合物であることが好ましく、ゼロ価ニッケル化合物であることがより好ましい。ゼロ価ニッケル化合物としては、例えば、ビス（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（0）、およびニッケルカルボニル等が挙げられる。ゼロ価ニ

ツケル化合物は、樹脂微粒子の表面に存在するホスフィンよりも弱い配位力の配位子を有するものを用いることで、錯体化合物を形成することができる。

[0027] 樹脂微粒子と遷移金属化合物の反応温度は、特に限定されないが、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、好ましくは $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。

[0028] 樹脂微粒子と遷移金属化合物の反応時間は、特に限定されないが、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、好ましくは10分～24時間であり、より好ましくは1時間～18時間であり、さらに好ましくは6～18時間である。

[0029] 樹脂微粒子と遷移金属化合物の反応に用いる有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、エーテル類、炭化水素、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素等が挙げられ、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることが好ましい。

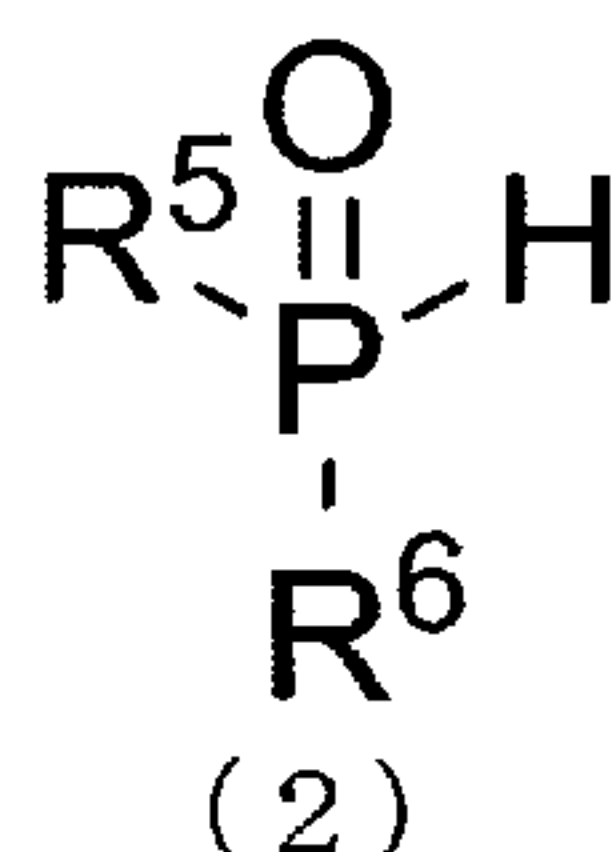
[0030] 樹脂微粒子と遷移金属化合物の反応は、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を用いることが好ましい。

[0031] [ヒドロホスホリル化反応]

上記の錯体化合物は、ヒドロホスホリル化反応の触媒として好適に用いることができる。特に、室温以上の温度条件下において、原料物質であるリン化合物とアルキニル化合物から、アルケニルリン化合物を効率良く合成することができる。

[0032] ヒドロホスホリル化反応の原料物質としては、下記一般式(2)で表されるリン化合物を用いることができる。

[化5]



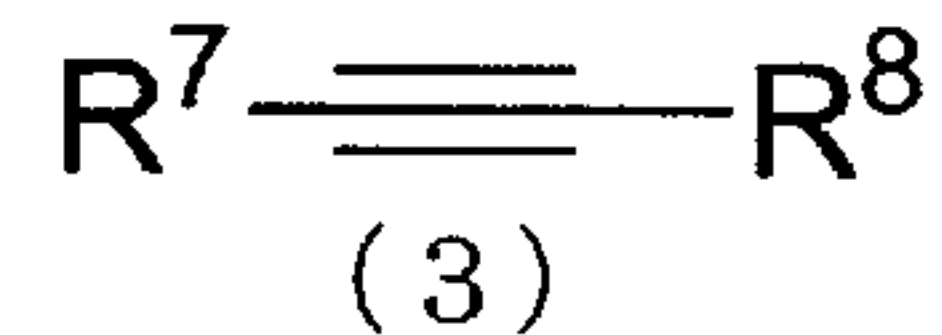
(一般式(2)中、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のアリールオキシ基を示す。また、R⁵およびR⁶は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

[0033] 一般式(2)中、R⁵およびR⁶のアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アリールオキシ基の炭素数は、1~10であることが好ましい。なお、上記炭素数に置換基の炭素数は含まれない。例えば、R⁵およびR⁶としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基が挙げられる。

[0034] 一般式(2)中、R⁵およびR⁶が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、複素環基、アルキリデン基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、およびオキソ基等が挙げられる。また、置換基に含まれる炭素数は好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1~3である。

[0035] ヒドロホスホリル化反応の原料物質としては、下記一般式(3)で表されるアルキニル化合物を用いることができる。

[化6]



(一般式(3)中、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、または置換もしくは非置換のシリル基を示す。)

[0036] 一般式(3)中、R⁷およびR⁸のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基の炭素数は、1~10であることが好ましい。なお、上記炭素数に置換基の炭素数は含まれない。例えば、R⁷およびR⁸としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基が挙げられる。

[0037] 一般式(3)中、R⁷およびR⁸が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、複素環基、アルキリデン基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、およびオキソ基等が挙げられる。また、置換基に含まれる炭素数は好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1~3である。

[0038] (反応条件)

ヒドロホスホリル化反応の原料物質の一般式（２）で表されるリン化合物と一般式（３）で表されるアルケニル化合物の物質質量比は、好ましくは１０：１～０．１：１であり、より好ましくは３：１～０．７：１であり、さらに好ましくは１．１：１～０．９：１である。

[0039] ヒドロホスホリル化反応における錯体化合物（触媒）の使用量は、反応が十分に進行すれば特に限定されないが、原料物質であるリン化合物１ｍｏｌに対して、好ましくは０．００１～０．５ｍｏｌであり、より好ましく０．０１～０．１ｍｏｌであり、さらに好ましくは０．０２５～０．０５ｍｏｌである。

[0040] ヒドロホスホリル化反応の反応温度は、特に限定されないが、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、好ましくは５０～１２０℃であり、より好ましくは５０～８０℃であり、さらに好ましくは５０～６０℃である。

[0041] ヒドロホスホリル化反応の反応時間は、特に限定されないが、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、好ましくは３０分～４０時間であり、より好ましくは１時間～２４時間であり、さらに好ましくは４～１８時間である。

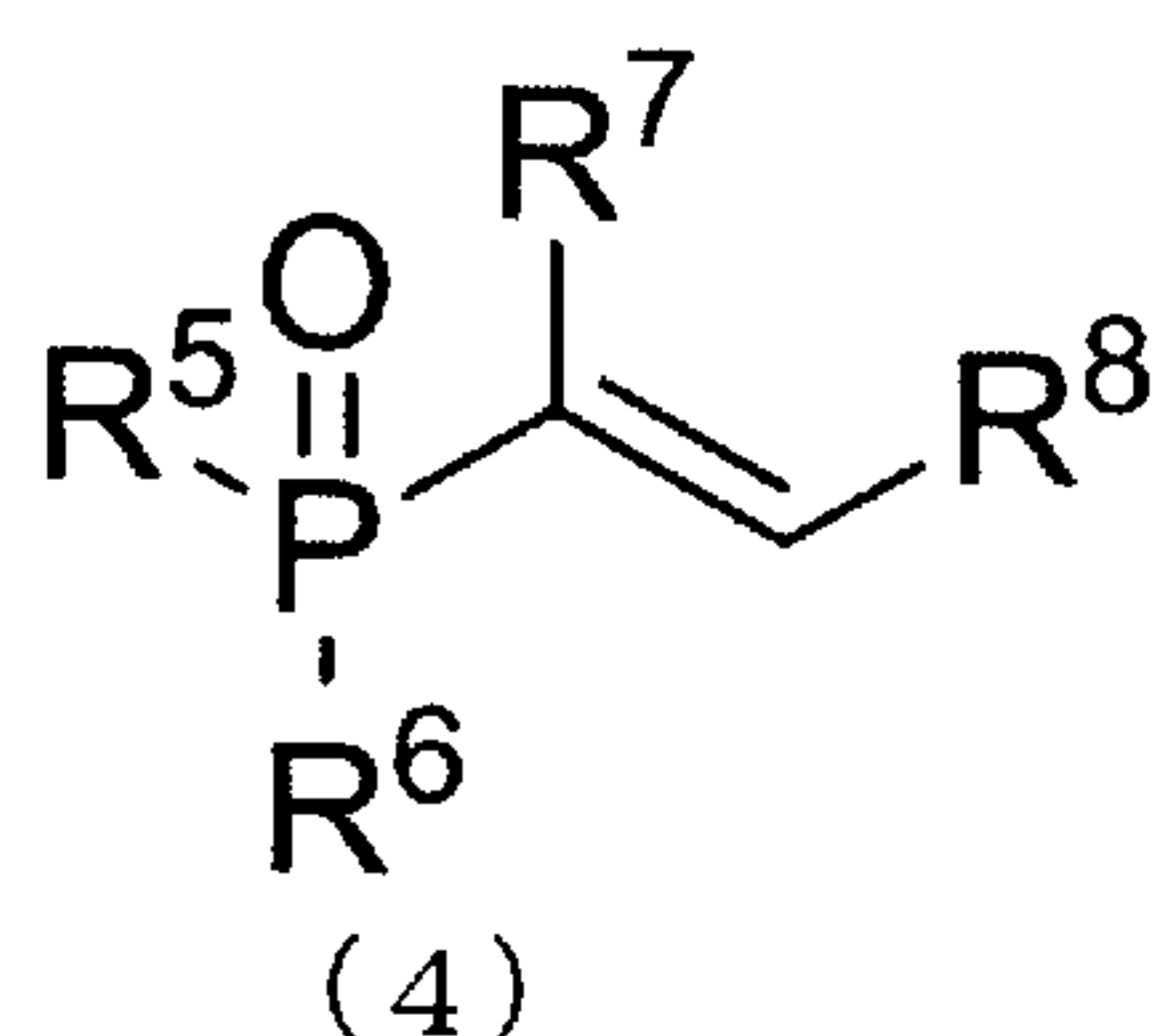
[0042] ヒドロホスホリル化反応は、有機溶媒下で行ってもよいし、無溶媒下で行ってもよい。ヒドロホスホリル化反応に用いる有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、アルコール類、エーテル類、炭化水素、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素等が挙げられる。

[0043] ヒドロホスホリル化反応は、反応効率や反応速度、副生成物を考慮して、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を用いることが好ましい。

[0044] （アルケニルリン化合物）

本発明においては、ヒドロホスホリル化反応により、下記一般式（４）で表されるアルケニルリン化合物を得ることができる。

[化7]



(一般式 (4) 中、 R^5 および R^6 は、一般式 (2) 中の R^5 および R^6 と同義であり、 R^7 および R^8 は、一般式 (2) 中の R^7 および R^8 と同義である。)

実施例

[0045] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

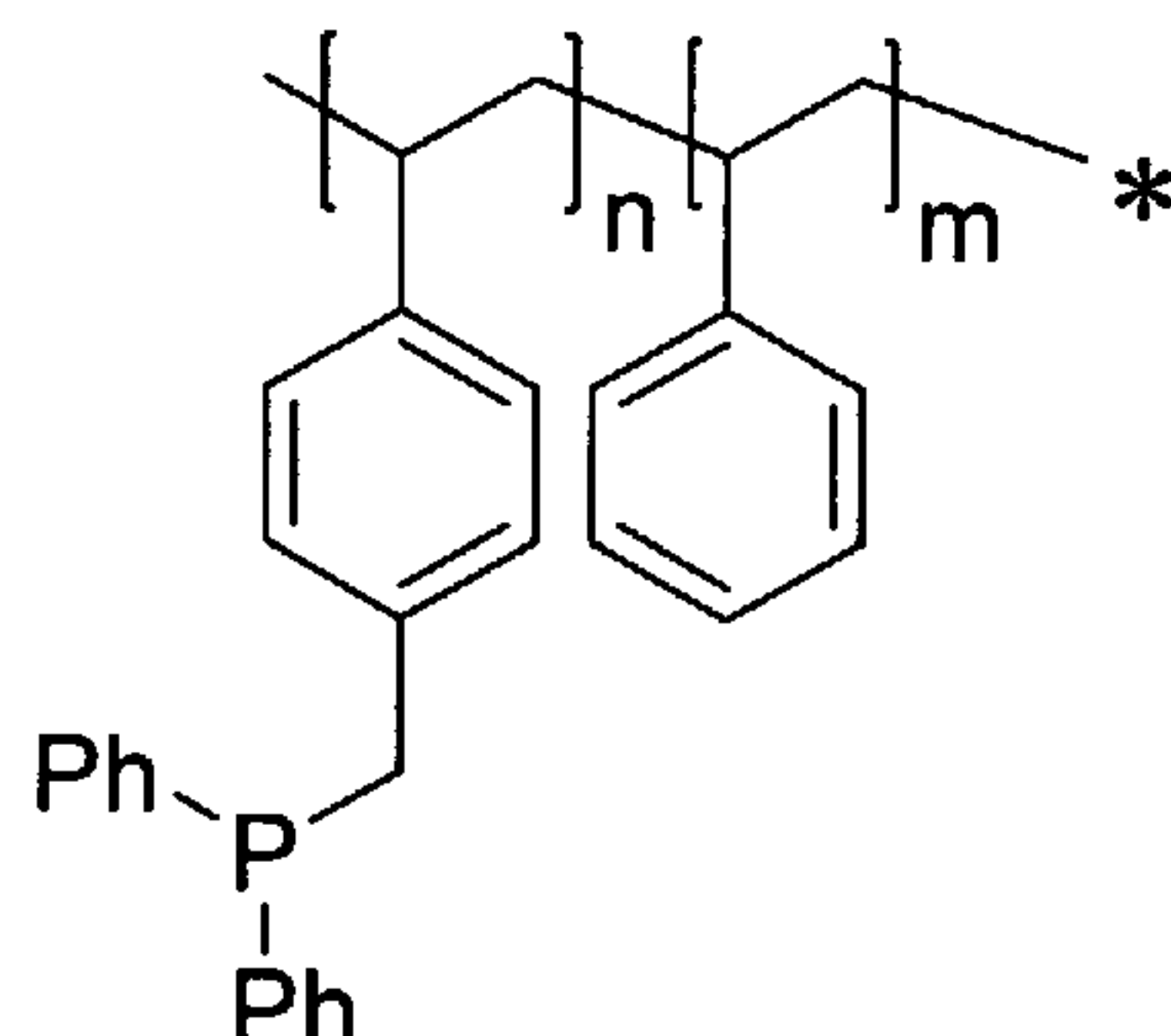
[0046] <錯体化合物の合成>

[実施例 1]

窒素雰囲気下、反応容器中にテトラヒドロフラン (THF) 40 mL とトリフェニルホスフィン 10.5 g を加えよく攪拌した。続いて、反応容器中に金属ナトリウム分散体 (ナトリウム含有量約 25 質量%、金属ナトリウム微粒子の平均粒子径: 10 μm 、(株) 神鋼環境ソリューション製、SD) 7.36 g を加えた後、25°C で 18 時間攪拌を行い、ナトリウムジフェニルホスフィド ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{Na}$) を得た。

[0047] 窒素雰囲気下、上記のナトリウムジフェニルホスフィドを調整した反応容器中にメリフィールド樹脂 (シグマアルドリッチジャパン合同会社製、4.4 mmol Cl/g、架橋剤: ジビニルベンゼン 1 mol%) 9.8 g を加え、60°C で 15 時間反応させた。反応後、2-プロパノール 20 mL を反応液に 1 時間かけて滴下した。この懸濁液から沈殿物を空気中に取り出し、THF 20 mL で 3 回、精製水 20 mL で 3 回、アセトン 20 mL で 1 回洗浄した。60°C で 18 時間減圧乾燥し、下記式で表される樹脂微粒子 (1) を得た。

[化8]



(上記式中、 n および m の値の合計100%に対して、 n の値は50%であり、 m の値は50%である。)

[0048] 得られた樹脂微粒子(1)の表面のリン含量を、下記の有機ハライド吸着法により測定したところ、 2.34 mmol/g であった。

(有機ハライド吸着法による表面リン含量測定法)

樹脂微粒子100mgと5.5質量%ベンジルブロミドTHF溶液2.0mLをバイアルに量り取り、 60°C で18時間攪拌した。上澄み液を抜き取り、GC-FIDを使用して、内部標準法(標準物質ジフェニルエーテル)で吸着されたベンジルブロミドの物質量を算出し、樹脂微粒子のリン含量を求めた。

[0049] 得られた樹脂微粒子(1)を300メッシュのふるいに掛けて、通過したものを回収したところ、 15.9 g の淡黄色の樹脂微粒子を得た。

[0050] 窒素雰囲気下、反応容器中で、得られた樹脂微粒子(1) 0.21 mmol と、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 0.05 mmol とを、THF 1.0 mL の存在下で、 25°C で6時間反応させた。沈殿物を回収しTHF 1.0 mL で3回洗浄し、錯体化合物(1)を得た。このとき、反応液の上澄み液に、ジメチルグリオキシムを100mg加えたところ、沈殿の生成はほとんど確認できなかった。一方、THFにビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)のみを溶解し、ジメチルグリオキシムを加えた場合には、大量の沈殿物が析出したため、ビス(1,5-シクロオ

クタジエン) ニッケル (0) は樹脂微粒子 (I) と反応し、錯体を形成したと考えられる。

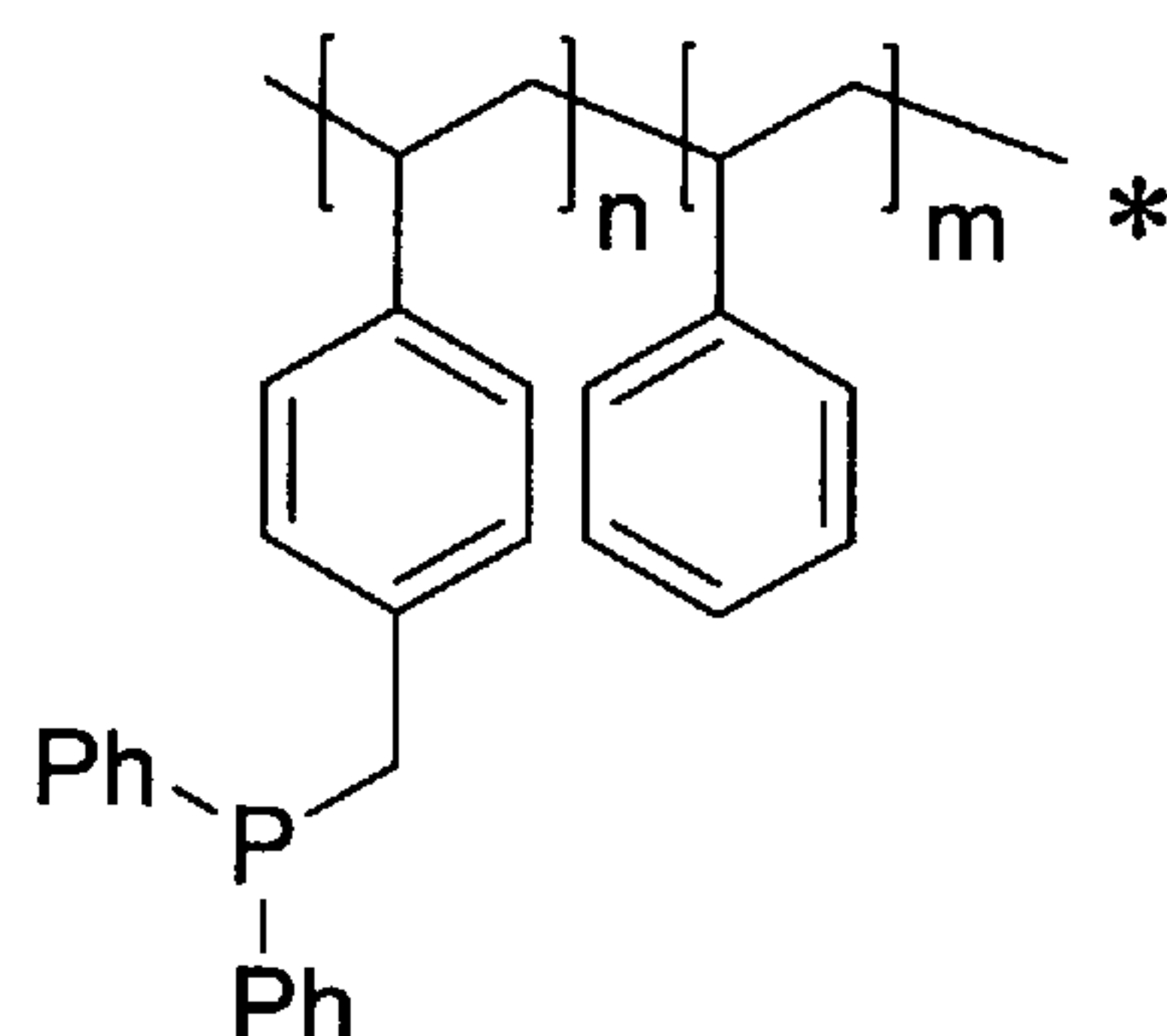
[0051] 得られた樹脂微粒子 (I) を IR により測定した。得られた IR スペクトルを図 1 に示す。IR スペクトルを確認したところ、原料のメリフィールド樹脂に含まれる C—C I 由来のピーク (波数: 1295 cm^{-1}) が消失し、P—C 由来のピーク (波数: 694 cm^{-1}) の生成が確認できた。また、上記で Ni と配位させてビニルリンの生成が確認できた。これらの結果から樹脂微粒子の表面にはリンの化学的な結合が形成されたと言える。

[0052] [実施例 2]

窒素雰囲気下、反応容器中に THF 132 mL とトリフェニルホスフィン 20.17 g を加えよく攪拌した。続いて、反応容器中に金属ナトリウム分散体 (ナトリウム含有量約 25 質量%、金属ナトリウム微粒子の平均粒子径: $10\text{ }\mu\text{m}$ 、(株) 神鋼環境ソリューション製、SD) 25.4 g を加えた後、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 18 時間攪拌を行い、ナトリウムジフェニルホスフィド ($\text{Ph}_2\text{P—Na}$) を得た。

[0053] 次に、反応容器中にメリフィールド樹脂 (シグマアルドリッチジャパン合同会社製、 5.5 mmol Cl/g 、架橋剤: ジビニルベンゼン $5\text{ mol}\%$ 、粒径 $16\text{—}50\text{ mesh}$) 9.76 g を加え、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 20 時間反応させた後、2-プロパノール 20 mL を一時間かけて滴下し、沈殿物を空気中に取り出した。この沈殿物を THF 60 mL で 3 回、水 60 mL で 3 回、アセトン 30 mL で 1 回洗浄した。これを $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 18 時間減圧乾燥し、下記式で表される樹脂微粒子 (II) を得た。得られた樹脂微粒子 (II) の表面のリン含量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、 2.96 mmol/g であった。

[化9]



(上記式中、 n および m の値の合計100%に対して、 n の値は100%であり、 m の値は0%である。)

[0054] 反応容器中で、得られた樹脂微粒子(11) 0.21 mmolと、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 0.05 mmolとを、THF 1.0 mLの存在下で、25℃で6時間反応させた。沈殿物を回収し、THF 1.0 mLで3回洗浄し、錯体化合物(11)を得た。

[0055] 得られた樹脂微粒子(11)をIRにより測定した。得られたIRスペクトルを図2に示す。IRスペクトルを確認したところ、原料のメリフィールド樹脂に含まれるC-C由来のピーク(波数: 1285 cm^{-1})が消失し、P-C由来のピーク(波数: 694 cm^{-1})の生成が確認できた。また、上記でNiと配位させてビニルリンの生成が確認できた。これらの結果から樹脂微粒子の表面にはリンの化学的な結合が形成されたと言える。

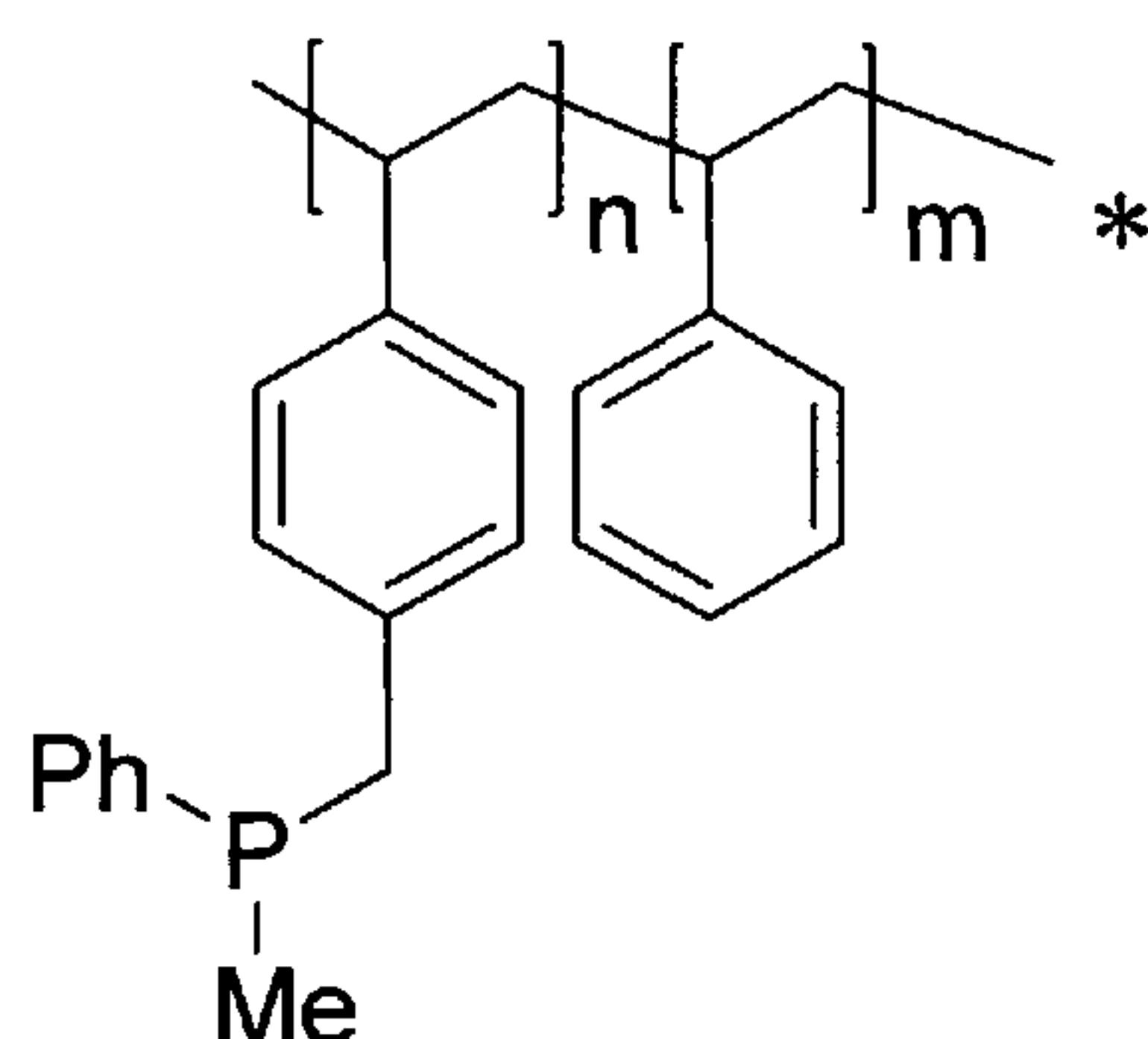
[0056] [実施例3]

アルゴンガス雰囲気下、反応容器中にTHF 30 mL、メチルジフェニルホスフィン 5.0 gを加えた。次いで、金属ナトリウム分散体(ナトリウム含有量約25質量%、金属ナトリウム微粒子の平均粒子径: $10\text{ }\mu\text{m}$ 、(株)神鋼環境ソリューション製、SD)を4.8 g加えた後、0℃で18時間反応させて、ナトリウムメチルフェニルホスフィド(MePhP-Na)を得た。 $^{31}\text{P-NMR}$ で確認したところ収率70.0%であった。

[0057] 調整したナトリウムメチルフェニルホスフィドにメリフィールド樹脂(シグマアルドリッチジャパン合同会社製、5.5 mmol Cl/g、架橋剤

：ジビニルベンゼン 5 mol %、粒径 16–50 mesh) 3.81 g を加え、60°C で 23 時間反応させた。上澄み液を抜き取り、2-プロパノール 20 mL を一時間かけて滴下した。上澄み液をデカントし、THF 20 mL で 3 回、イオン交換水 20 mL で 3 回、アセトン 20 mL で洗浄した後、60°C で 18 時間減圧乾燥し、下記式で表される樹脂微粒子 (I I I) を得た。得られた樹脂微粒子 (I I I) の表面のリン含量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、3.85 mmol / g であった。

[化10]



(上記式中、n および m の値の合計 100% に対して、n の値は 100% であり、m の値は 0% である。)

[0058] 反応容器中で、得られた樹脂微粒子 (I I I) 0.21 mmol と、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 0.05 mmol とを、THF の存在下で、25°C で 4 時間反応させて、錯体化合物 (I I I) を得た。

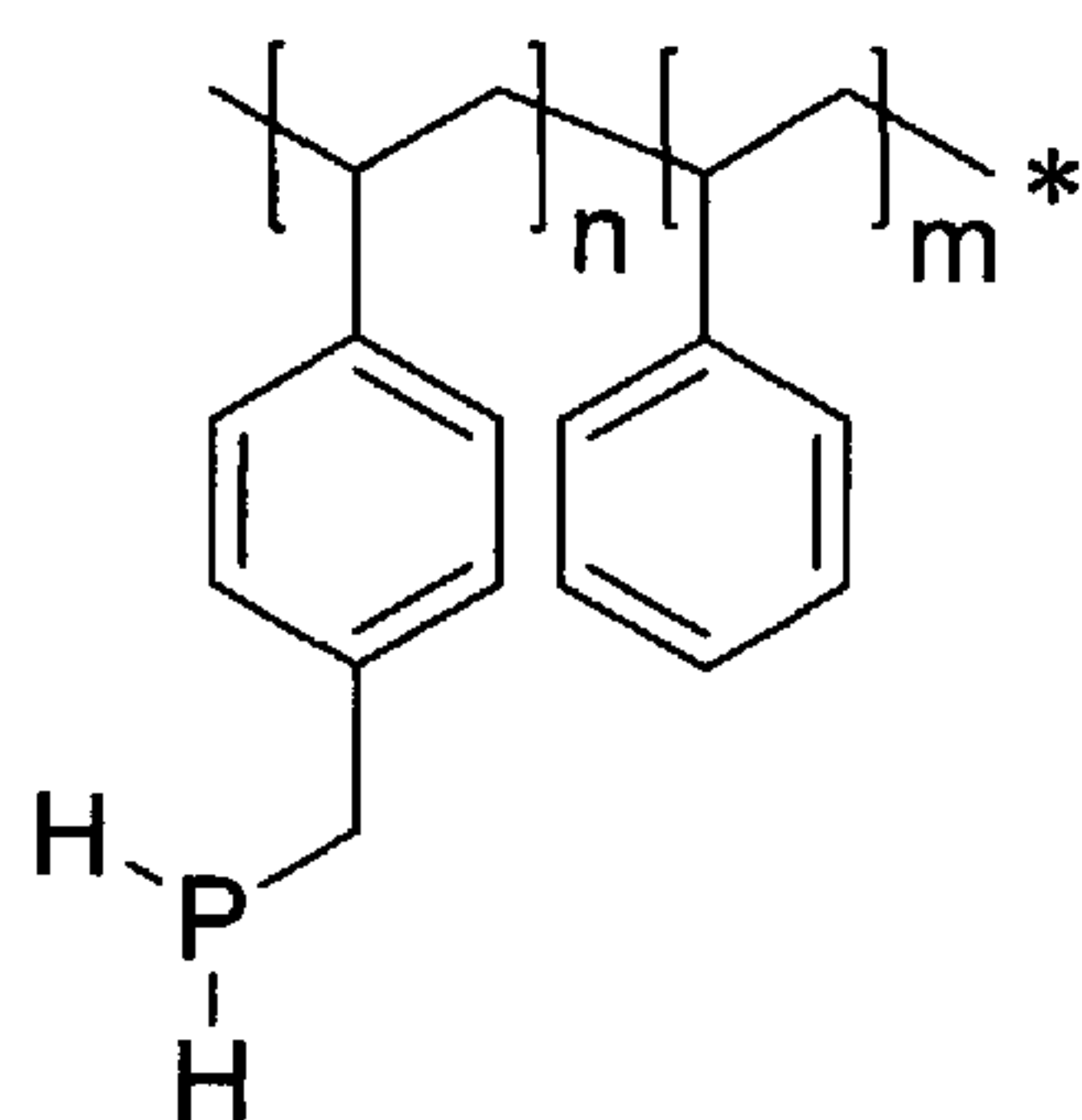
[0059] 得られた樹脂微粒子 (I I I) を IR により測定した。得られた IR スペクトルを図 3 に示す。IR スペクトルを確認したところ、原料のメリフィールド樹脂に含まれる C–C 由来のピーク (波数: 1295 cm⁻¹) が消失し、P–C 由来のピーク (波数: 694 cm⁻¹) の生成が確認できた。また、上記で Ni と配位させてビニルリンの生成が確認できた。これらの結果から樹脂微粒子の表面にはリンの化学的な結合が形成されたと言える。

[0060] [実施例 4]

窒素雰囲気下、反応容器中にメリフィールド樹脂 (シグマアルドリッチ)

ジャパン合同会社製、 5.5 mmol Cl/g 、架橋剤：ジビニルベンゼン 5 mol\% 、粒径 $16-50 \text{ mesh}$) 20 g と、亜リン酸トリエチル ($(\text{EtO})_3\text{P}$) 50 mL とを加え、 130°C で20時間加熱攪拌を行った。室温まで放冷した反応液から沈殿物を回収しアセトン 20 mL で5回、水 20 mL で3回、アセトン 20 mL で3回洗浄し、淡黄色の樹脂微粒子 25.08 g を得た。続いて、得られた樹脂 1.0 g と、水素化アルミニウムリチウム (1 mol/L THF 溶液) 8.46 mL を 25°C で二日間反応させた。反応液にメタノール 2 mL をゆっくり加えた後、上澄み液をデカントし、 10 質量\% 水酸化ナトリウム水溶液 5 mL で6回、水 5 mL で5回洗浄し、 60°C で18時間減圧乾燥することで、下記式で表される樹脂微粒子 (IV)を得た。得られた樹脂微粒子 (IV)の表面のリン含量は、理論値で 4.80 mmol/g であった。

[化11]



(上記式中、 n および m の値の合計 100% に対して、 n の値は 100% であり、 m の値は 0% である。)

[0061] 反応容器中で、得られた樹脂微粒子 (IV) 2.8 mmol と、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 0.7 mmol とを、THF 2 mL の存在下で、 25°C で18時間反応させ沈殿物を回収、THF 1.0 mL で三回洗浄し、錯体化合物 (IV)を得た。

[0062] 得られた樹脂微粒子 (IV) 100 mg を 5% 過酸化水素水 5.0 mL で処理し、IRにより測定した。得られたIRスペクトルを図4に示す。IRスペクトルを確認したところ、原料のメリフィールド樹脂に含まれるC-C

I由来のピーク（波数：1295 cm^{-1} ）が消失し、P-C由来のピーク（波数：703 cm^{-1} ）およびP(O)-OH由来のピーク（波数：1025 cm^{-1} ）の生成が確認できた。また、上記でNiと配位させてビニルリンの生成が確認できた。これらの結果から樹脂微粒子の表面にはリンとニッケルの配位が形成されたと言える。

[0063] [比較例1]

反応容器中で、トリメチルホスフィン（シグマアルドリッチジャパン合同会社製、1.0 mol/L THF溶液）1 mLと、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）68.75 mgとを、0°Cで1時間反応させた。このTHF溶液を減圧下で溶媒を留去することで錯体化合物（V）を得た。

[0064] [比較例2]

反応容器に4-Diphenylphosphinomethyl Polystyrene Resin cross-linked with 2% DVB (200-400 mesh) (0.5-1.0 mol/g) (カタログ番号D2766、東京化成(株)製) 200 mgとビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）13.8 mgをはかりとりTHF 1 mLを加え25°Cで18時間攪拌した。上澄み液をデカントし、沈殿物をTHF 0.5 mLで3回洗浄することで錯体化合物（VI）を得た。

[0065] <アルケニルリン化合物の合成>

[合成例1]

反応容器中に出発物質としてリン化合物（ $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ）300 mmol を量り取り、錯体化合物（I）を1.5 mmol 添加した。反応装置にアセチレンバルーンを取り付け、60°Cで4時間反応させて、アルケニルリン化合物（ $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を得た。GC-FIDを用いて内部標準法（標準物質ジフェニルエーテル）によりアルケニルリン化合物の生成量を測定した結果、Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、1.46 gであった。

[0066] [合成例 2]

触媒として上記で合成した錯体化合物 (I I) 1.5 mmol を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、アルケニルリン化合物 ($(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、2.11 g であった。

[0067] [合成例 3]

反応温度を 80°C に変更した以外は、合成例 2 と同様にして、アルケニルリン化合物 ($(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、4.57 g であった。

[0068] [合成例 4]

触媒として上記で合成した錯体化合物 (I I I) 1.5 mmol を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、アルケニルリン化合物 ($(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、3.48 g であった。

[0069] [合成例 5]

触媒として上記で合成した錯体化合物 (I V) 1.5 mmol を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、アルケニルリン化合物 ($(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、2.81 g であった。

[0070] [合成例 6 (比較)]

触媒として上記で合成した錯体化合物 (V) 1.5 mmol を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、アルケニルリン化合物 ($(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、0.08 g であった。

[0071] 上記の合成例 1 ~ 6 の結果の一覧を表 1 に示した。

[表1]

	出発物質 (リン化合物)	出発物質 (アルキニル 化合物)	触媒	反応 温度 (°C)	合成物質 (アルケニルリン化合物)	アルケニルリン化合物の生成量 (g/触媒 mmol)
合成例 1	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(I)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	1.46
合成例 2	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(II)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	2.11
合成例 3	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(II)	80	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	4.57
合成例 4	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(III)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	3.48
合成例 5	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(IV)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	2.81
合成例 6 (比較)	(MeO) ₂ P(O)H	アセチレン	錯体化合物(V)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH ₂	0.08

[0072] [合成例 7]

リン化合物 ((MeO)₂P(O)H) 1 mmol、アルキニル化合物 (1-オクチン) 1 mmol、THF 1 mL をガラス製シュレンクに量り取り、錯体化合物 (I) 0.05 mmol を加えた。60°C で 3 時間加熱攪拌を行い、アルケニルリン化合物 (30% : (MeO)₂P(O)CH=CC₆H₁₃、70% : (MeO)₂P(O)C(C₆H₁₃)=CH₂ の混合物) を得た。Ni 1 mmol あたりのアルケニルリン化合物生成量は 4.40 g であった。

[0073] [合成例 8]

出発物質のアルキニル化合物としてフェニルアセチレンを用いた以外は、合成例 7 と同様にして、アルケニルリン化合物 (64% : (MeO)₂P(O)CH=CH-Ph、36% : (MeO)₂P(O)CH(Ph)=CH₂ の混合物) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、1.27 g であった。

[0074] [合成例 9]

出発物質のアルキニル化合物として 2-メチル-3-ブチン-2-オールを用いた以外は、合成例 7 と同様にして、アルケニルリン化合物 (37% : (MeO)₂P(O)CH=CH-C(CH₃)₂OH、63% : (MeO)₂P(O)C(C(CH₃)₂OH)=CH₂ の混合物) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、1.67 g であった。

[0075] [合成例 10]

出発物質のリン化合物として $(CF_3CH_2O)_2P(O)H$ を用いた以外は、合成例 7 と同様にして、アルケニルリン化合物 (11% : $(CF_3CH_2O)_2P(O)CH=CH-C_6H_{13}$ 、89% : $(CF_3CH_2O)_2P(O)C(C_6H_{13})=CH_2$ の混合物) を得た。Ni 1 mmol 当たりのアルケニルリン化合物の生成量は、4.06 g であった。

[0076] [合成例 11 (比較)]

錯体化合物 (I) の代わりに、錯体化合物 (VI) を用いた以外は合成例 7 と同様の条件で反応を行ったが、生成物を得ることが出来ず、1-オクチンのオリゴマーのみが得られた。

[0077] 上記の合成例 7 ~ 10 の結果の一覧を表 2 に示した。

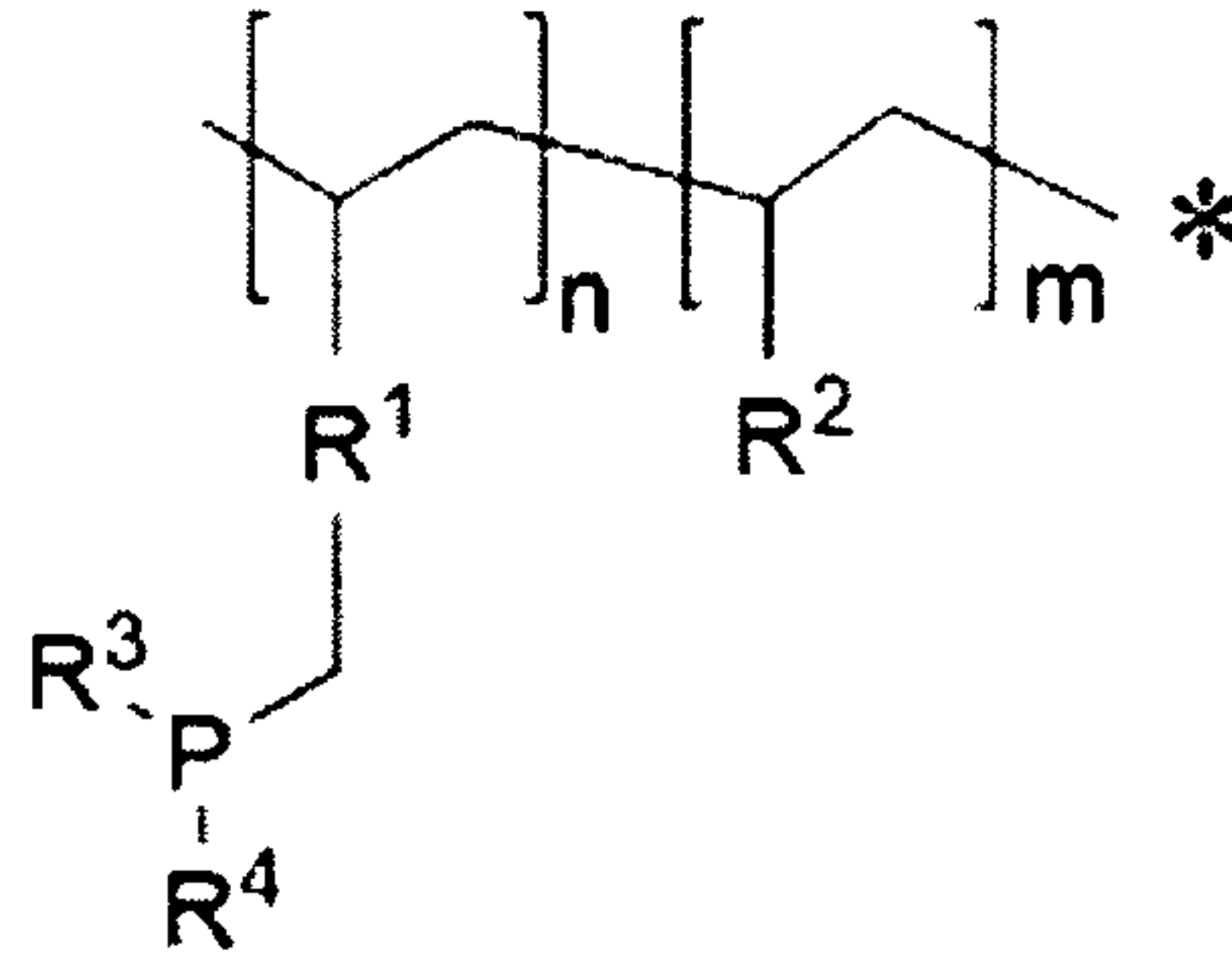
[表2]

	出発物質 (リン化合物)	出発物質 (アルキル化合物)	触媒	反応温度 (°C)	合成物質 (アルケニル化合物)	アルケニル化合物 の生成量 (g/触媒 mmol)
合成例 7	(MeO) ₂ P(O)H	1-オクチン	錯体化合物(I)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CHC ₆ H ₁₃ (MeO) ₂ P(O)C(C ₆ H ₁₃)=CH ₂	4.40
合成例 8	(MeO) ₂ P(O)H	7エニルアセチレン	錯体化合物(I)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CH-Ph (MeO) ₂ P(O)C(Ph)=CH ₂	1.27
合成例 9	(MeO) ₂ P(O)H	2-メチル-3-ブチン-2-オール	錯体化合物(I)	60	(MeO) ₂ P(O)CH=CHC(CH ₃) ₂ OH (MeO) ₂ P(O)C(C(CH ₃) ₂ OH)=CH ₂	1.67
合成例 10	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)H	1-オクチン	錯体化合物(I)	60	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)CH=CHC ₆ H ₁₃ (CF ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)C(C ₆ H ₁₃)=CH ₂	4.06

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）：

[化1]



(1)

（一般式（1）中、 R^1 は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、 R^2 は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、 n および m の値の合計100%に対して、 n の値は20～100%の範囲内であり、 m の値は0～80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。）

で表される樹脂微粒子と、遷移金属との錯体化合物。

[請求項2] 前記樹脂微粒子中のホスフィン基と前記遷移金属の物質比が10：1～1：2である、請求項1に記載の錯体化合物。

[請求項3] 一般式（1）中、 R^1 は、炭素数が6～12の炭化水素基である、請求項1または2に記載の錯体化合物。

[請求項4] 一般式（1）中、 R^2 は、炭素数が1～8のアルキル基、または炭素数が5～12のアリール基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の錯体化合物。

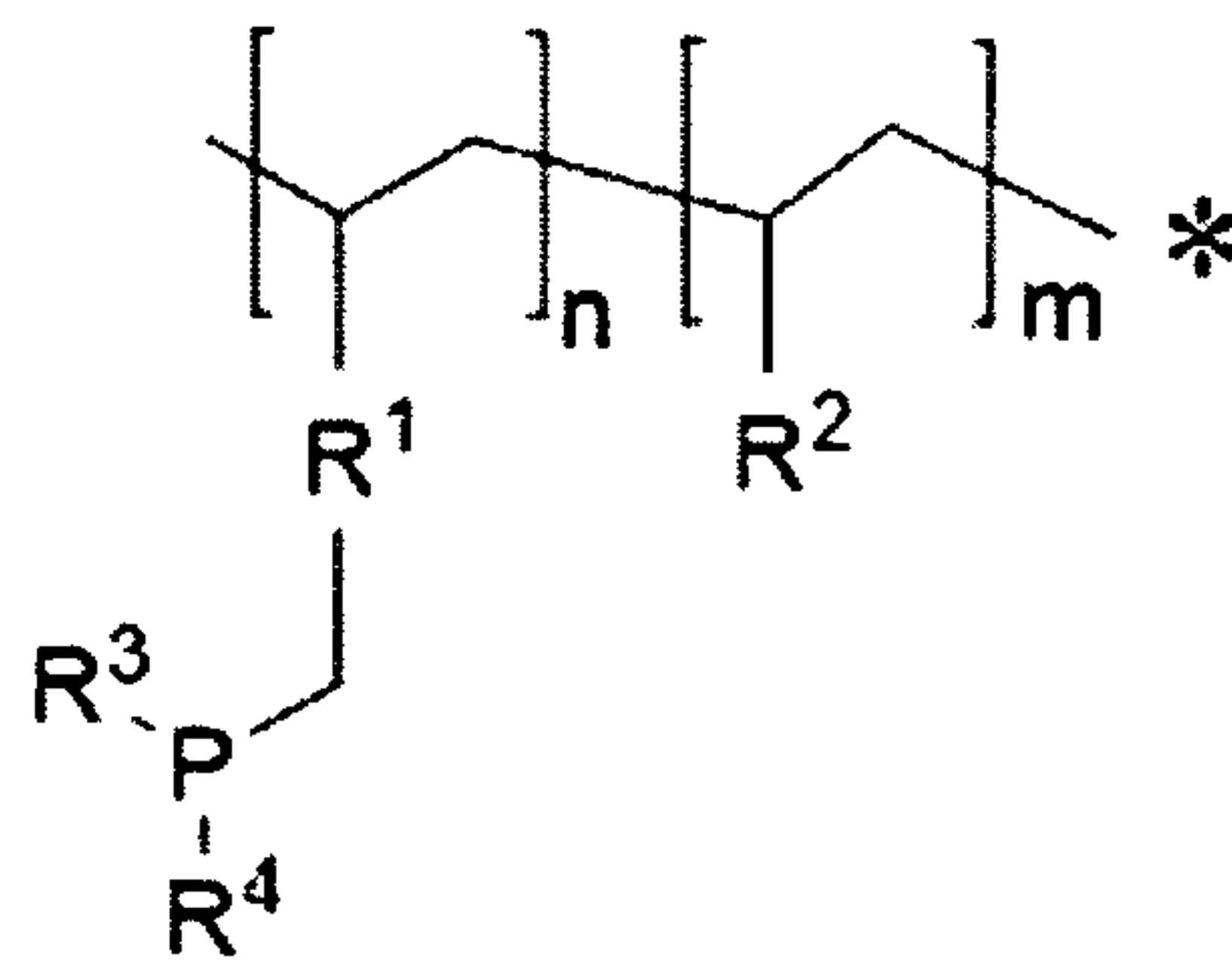
[請求項5] 一般式（1）中、 R^3 および R^4 は、炭素数が1～8のアルキル基、または炭素数が5～12のアリール基である、請求項1～4のいずれか一項に記載の錯体化合物。

[請求項6] 前記遷移金属が、ニッケル、パラジウム、またはロジウムである、請求項1～5のいずれか一項に記載の錯体化合物。

[請求項7] ヒドロホスホリル化反応の触媒として用いられる、請求項1～6のいずれか一項に記載の錯体化合物。

[請求項8] 下記一般式(1)：

[化2]



(1)

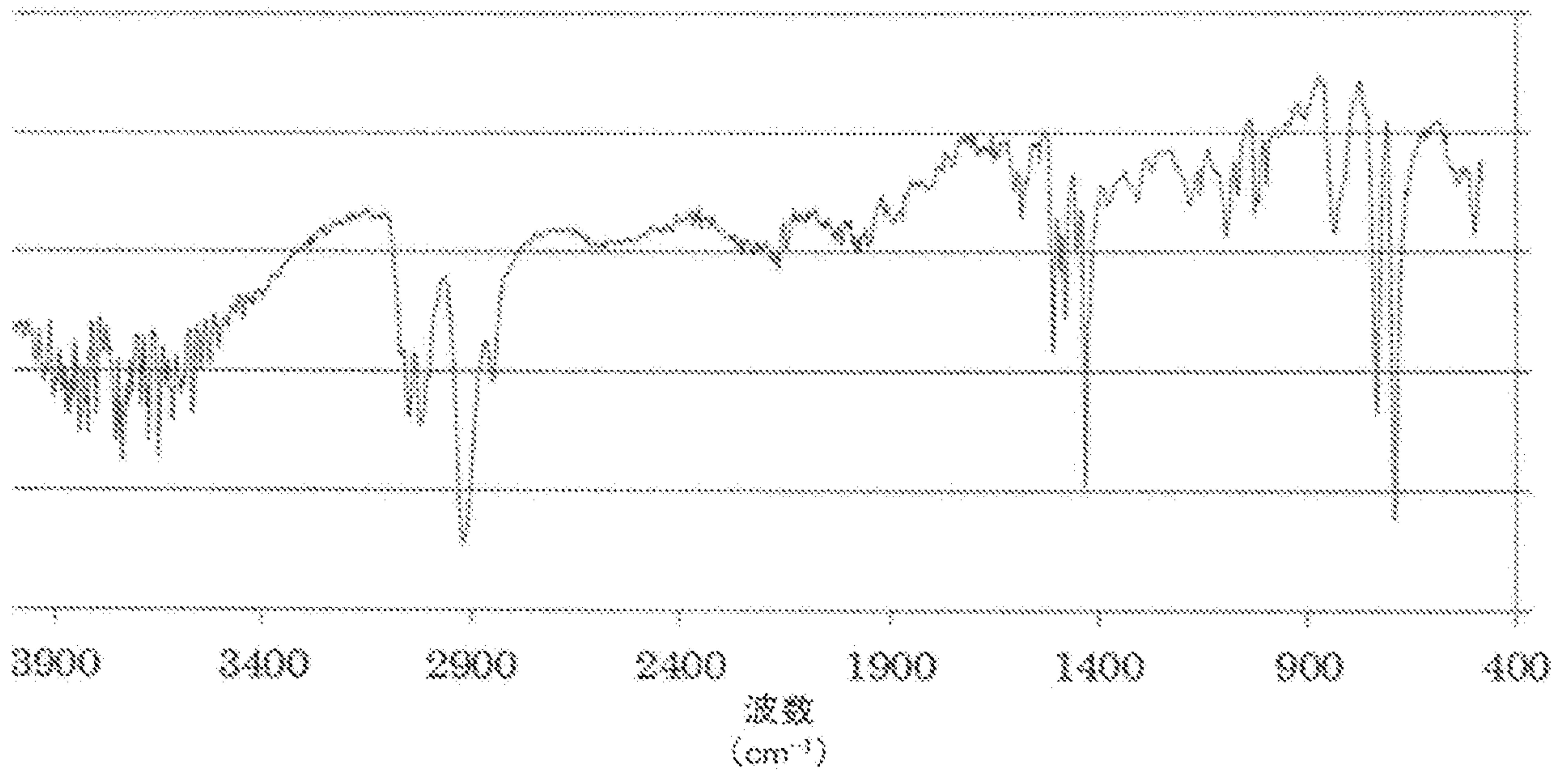
(一般式(1)中、 R^1 は、置換もしくは非置換の炭化水素基を表し、 R^2 は、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を示し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示し、 n および m の値の合計100%に対して、 n の値は20～100%の範囲内であり、 m の値は0～80%の範囲内であり、*で樹脂微粒子表面と結合している。)

で表される樹脂微粒子と、遷移金属化合物とを、有機溶媒の存在下で反応させる工程を含む、錯体化合物の製造方法。

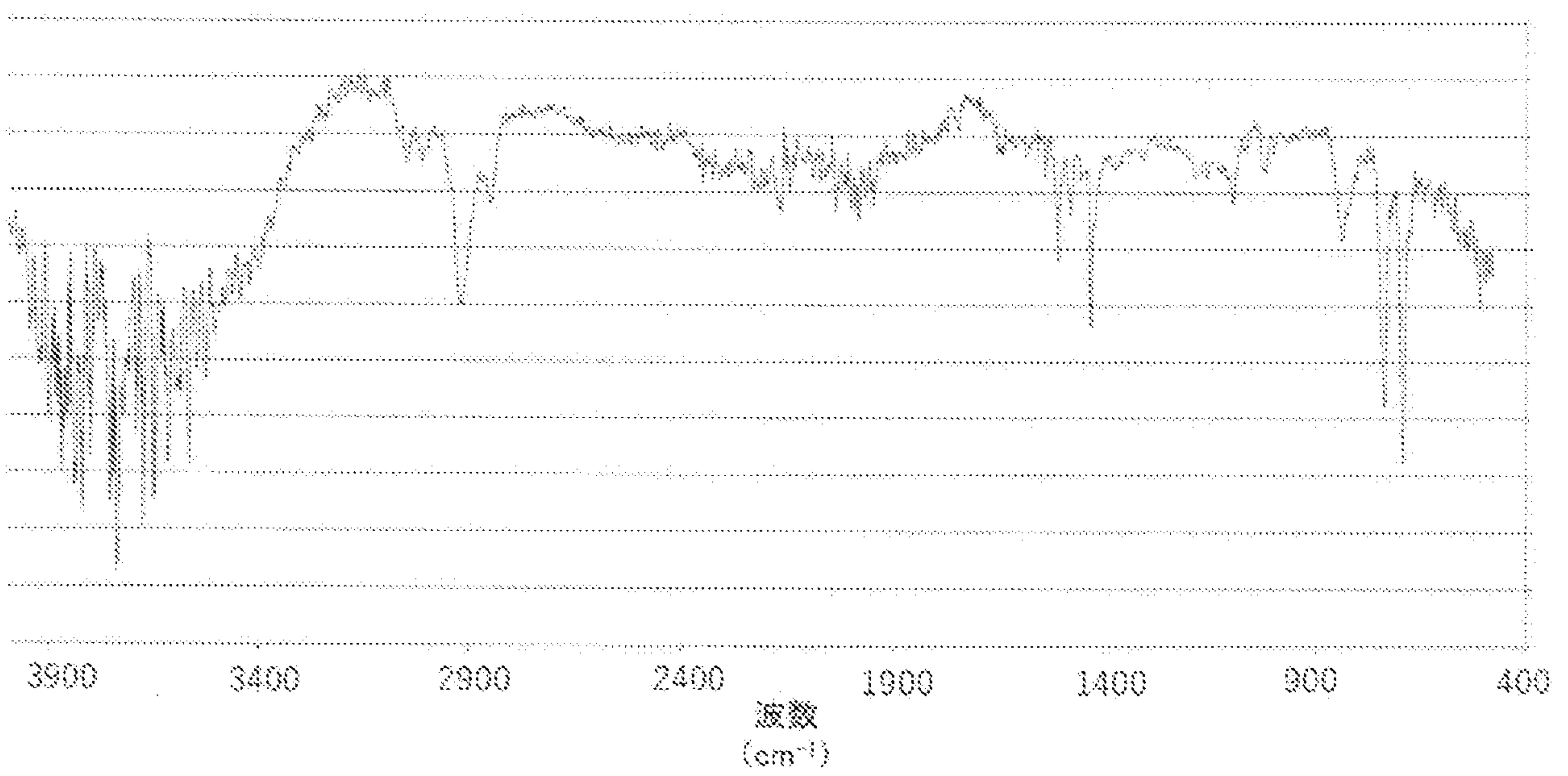
[請求項9] 前記遷移金属化合物がゼロ価ニッケル化合物である、請求項8に記載の製造方法。

[請求項10] 前記ゼロ価ニッケル化合物が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、およびニッケルカルボニルからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項9に記載の製造方法。

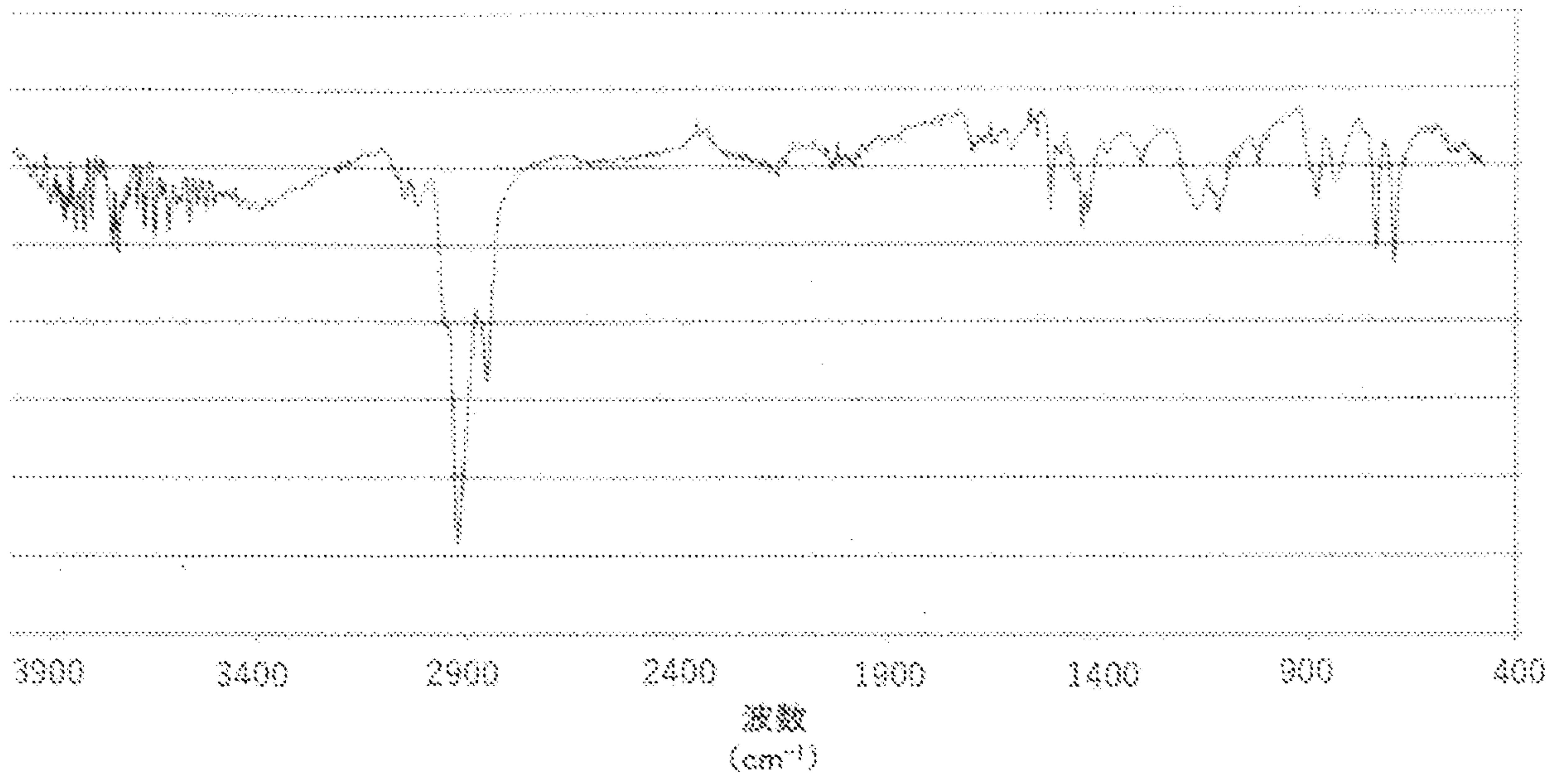
[図1]



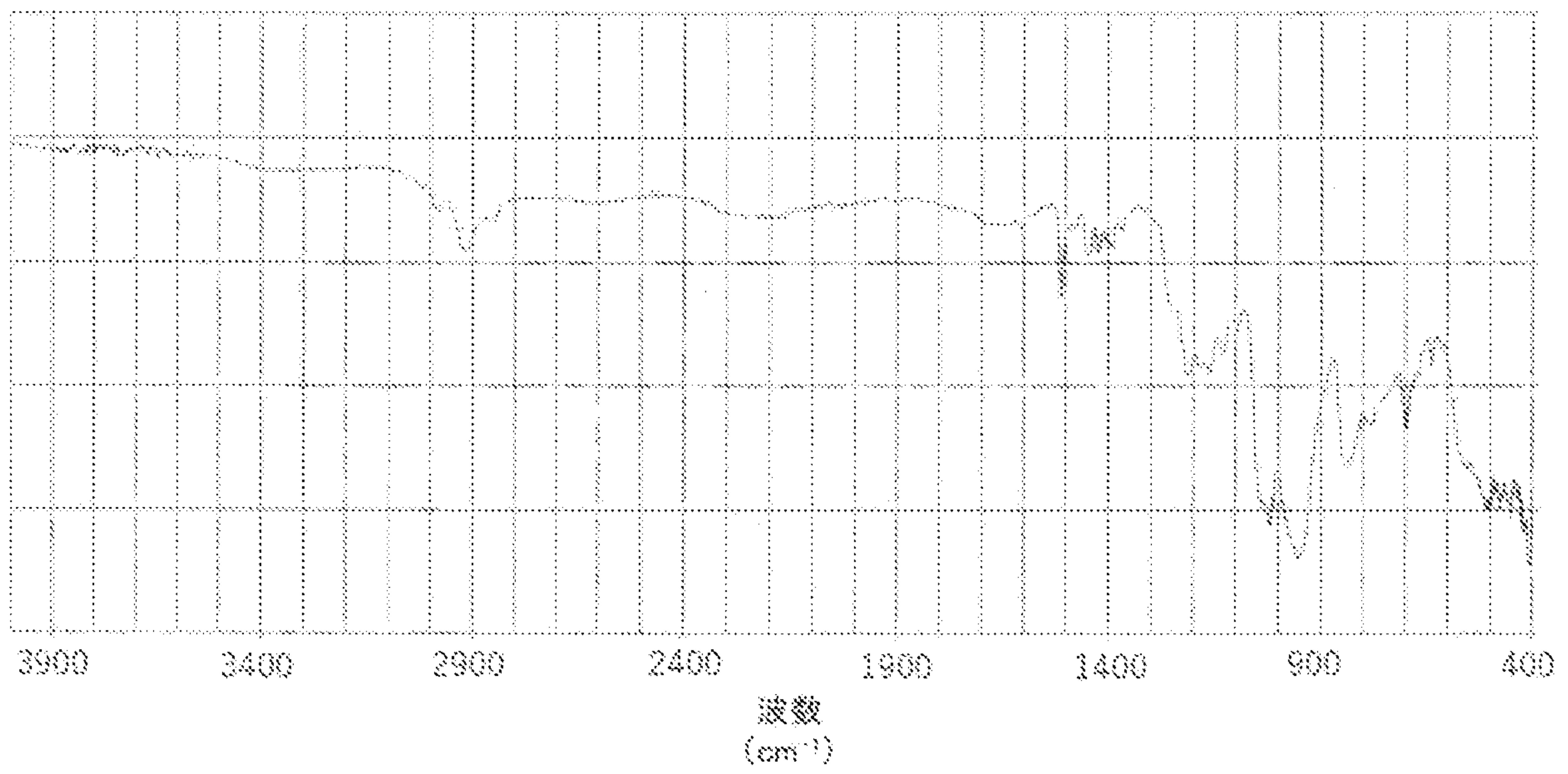
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/40 (2006.01) i; B01J 31/24 (2006.01) i
 FI: C08F8/40; B01J31/24 Z

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)
 C08F8/40; B01J31/24

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-524661 A (UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE) 22 July 2010 (2010-07-22) claims, paragraphs [0036]-[0043]	1-6, 8 7, 9-10
X A	US 5369133 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 November 1994 (1994-11-29) experimental example 1	1-6, 8 7, 9-10
X A	JP 2007-519628 A (SANOFI-AVENTIS) 19 July 2007 (2007-07-19) paragraphs [0046]-[0049]	1-6, 8 7, 9-10
X	JP 46-021642 B1 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 19 June 1971 (1971-06-19) claim 1, column 3, line 15 to column 4, line 4, examples 1-3	1-6

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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 19 January 2021 (19.01.2021)

Date of mailing of the international search report
 09 February 2021 (09.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-028273 B1 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 30 August 1973 (1973-08-30) column 3, line 15 to column 4, line 4, examples 1-4	1-6
A	JP 2004-26655 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 29 January 2004 (2004-01-29)	7, 9-10
A	CHEN, Tieqiao et al., "Addition of P(O)-H bonds to Alkynes Catalyzed by Transition Metals Immobilized on Polystyrene-bound Triphenylphosphine" Chemistry Letters, 2013, V42, N9, P165-1067, ISSN: 0366-7022, entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/043947

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-524661 A	22 Jul. 2010	US 2011/0172432 A1 claims, paragraphs [0055]-[0064] WO 2008/142333 A2 EP 2144699 A FR 2914867 A CA 2684359 A	
US 5369133 A	29 Nov. 1994	KR 10-1994-0007097 A	
JP 2007-519628 A	19 Jul. 2007	US 2006/0293310 A1 paragraph [0087] US 2010/0137329 A1 WO 2005/070910 A2 EP 1701946 A1 FR 2864080 A CA 2550598 A CN 1922161 A AR 46982 A ZA 200505522 A RU 2006126710 A CN 101538254 A NZ 548194 A HK 1099552 A IL 176478 A RS 50544 B AU 2004314287 A MA 28234 A TW 200530199 A HK 1133009 A KR 10-2006-0130126 A	
JP 46-021642 B1	19 Jun. 1971	US 3652678 A claims 1-2, column 2, lines 27-60, examples 1-3 GB 1277736 A DE 1948987 A FR 2019198 A BE 739607 A NL 6914754 A	
JP 48-028273 B1	30 Aug. 1973	GB 1330644 A page 2, lines 7-25, examples 1-4 DE 2051458 A FR 2065956 A BE 757743 A NL 7015279 A CA 960384 A	
JP 2004-26655 A	29 Jan. 2004	WO 2003/097654 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/40(2006.01)i; B01J 31/24(2006.01)i FI: C08F8/40; B01J31/24 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/40; B01J31/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-524661 A (ユニヴェルシテ ドウ オートウ アルザス) 22.07.2010 (2010 - 07 - 22) 特許請求の範囲、段落0036-0043	1-6, 8 7, 9-10
X A	US 5369133 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29.11.1994 (1994 - 11 - 29) Experimental Example 1	1-6, 8 7, 9-10
X A	JP 2007-519628 A (サノフイーアベンティス) 19.07.2007 (2007 - 07 - 19) 段落0046-0049	1-6, 8 7, 9-10
X	JP 46-021642 B1 (ゼ・ブリテイツシユ・ペトロローリアム・コンパニー・リミテツド) 19.06.1971 (1971 - 06 - 19) 請求項 1、第3欄第15行-第4欄第4行、例1-3	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.01.2021		国際調査報告の発送日 09.02.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4J 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 48-028273 B1 (ザ・ブリテイツシュ・ピトロリアム・コンパニー・リミテッド) 30.08.1973 (1973 - 08 - 30) 第3欄第15行-第4欄第4行、実施例1-4	1-6
A	JP 2004-26655 A (科学技術振興事業団) 29.01.2004 (2004 - 01 - 29)	7, 9-10
A	CHEN, Tieqiao et al., Selective Addition of P(O)-H bonds to Alkynes Catalyzed by Transition Metals Immobilized on Polystyrene-bound Triphenylphosphine, Chemistry Letters, 2013, V42, N9, P1065-1067, ISSN: 0366-7022 全文	1-10

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2010-524661	A	22.07.2010	US	2011/0172432	A1	
					クレーム、段落0055-0064		
				WO	2008/142333	A2	
				EP	2144699	A	
				FR	2914867	A	
				CA	2684359	A	
US	5369133	A	29.11.1994	KR	10-1994-0007097	A	
JP	2007-519628	A	19.07.2007	US	2006/0293310	A1	
					段落0087		
				US	2010/0137329	A1	
				WO	2005/070910	A2	
				EP	1701946	A1	
				FR	2864080	A	
				CA	2550598	A	
				CN	1922161	A	
				AR	46982	A	
				ZA	200505522	A	
				RU	2006126710	A	
				CN	101538254	A	
				NZ	548194	A	
				HK	1099552	A	
				IL	176478	A	
				RS	50544	B	
				AU	2004314287	A	
				MA	28234	A	
				TW	200530199	A	
				HK	1133009	A	
				KR	10-2006-0130126	A	
JP	46-021642	B1	19.06.1971	US	3652678	A	
					クレーム1-2、第2欄第27-60行、実施例1-3		
				GB	1277736	A	
				DE	1948987	A	
				FR	2019198	A	
				BE	739607	A	
				NL	6914754	A	
JP	48-028273	B1	30.08.1973	GB	1330644	A	
					第2頁第7-25行、実施例1-4		
				DE	2051458	A	
				FR	2065956	A	
				BE	757743	A	
				NL	7015279	A	
				CA	960384	A	
JP	2004-26655	A	29.01.2004	WO	2003/097654	A1	