

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5854405号
(P5854405)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/34 (2006.01)	BO1J 23/34 Z
CO7C 17/154 (2006.01)	CO7C 17/154
CO7C 23/10 (2006.01)	CO7C 23/10
CO7C 23/16 (2006.01)	CO7C 23/16
CO7C 19/075 (2006.01)	CO7C 19/075

請求項の数 18 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-549663 (P2012-549663)	(73) 特許権者 504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(86) (22) 出願日 平成23年8月17日(2011.8.17)	(74) 代理人 100113181 弁理士 中務 茂樹
(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/068588	(74) 代理人 100180600 弁理士 伊藤 俊一郎
(87) 国際公開番号 W02012/086259	(72) 発明者 仁科 勇太 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学異分野融合先端研究 コア内
(87) 国際公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)	(72) 発明者 高井 和彦 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究 科内
審査請求日 平成26年7月31日(2014.7.31)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-288035 (P2010-288035)	
(32) 優先日 平成22年12月24日(2010.12.24)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
特許法第30条第1項適用 平成22年9月15日 触媒学会発行の「第106回触媒討論会 討論会A予稿集」に発表	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化触媒およびハロゲン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)



(式中、Aはアルカリ金属を示し、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素を示し、xは0 < x ≤ 2の数字を示す。)で表される酸化遷移金属複合体(a)を含有するハロゲン化触媒。

【請求項2】

一般式(1)



(式中、Aはアルカリ金属を示し、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素を示し、xは0 < x ≤ 2の数字を示す。)で表される酸化遷移金属複合体(a)と酸素(b)から形成されるハロゲン化触媒。

【請求項3】

上記ハロゲン化触媒が、臭素化触媒である請求項1または2に記載のハロゲン化触媒。

【請求項4】

上記式(1)において、Aがリチウムである請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

【請求項5】

上記式(1)において、 x が $0.7 < x \leq 2$ である請求項1~4のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載のハロゲン化触媒の存在下に、置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物または重合体(c)とハロゲンとを反応させることを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

【請求項7】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)に対する前記酸化遷移金属複合体(a)が1~30モル%である請求項6に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項8】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)に対するハロゲンのモル比が0.02~1.0である請求項6または7に記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項9】

前記反応を0~150の温度で行う請求項6~8のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項10】

前記反応を光の照射下に行う請求項6~9のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項11】

前記反応を溶媒の不存在下で行う請求項6~10のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項12】

前記反応を不活性溶媒の存在下で行う請求項6~10のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項13】

前記反応を酸素存在下で行う請求項6~12のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項14】

前記反応を終了した後に、分離回収した前記酸化遷移金属複合体(a)を反応にリサイクルする請求項6~13のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項15】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)が、炭化水素化合物である請求項6~14のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項16】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種の炭化水素化合物である請求項6~14のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項17】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を含有する複素環化合物である請求項6~14のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【請求項18】

前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)が、ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミドおよびポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体である請求項6~14のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来の方法にくらべて、臭素化合物などのハロゲン化合物を高収率で効率よ

10

20

30

40

50

く製造することのできる新規なハロゲン化触媒に関する。さらには、有機化学工業、石油化学工業、医薬工業または農薬工業の分野において、化成品、医薬品中間体または農薬中間体の製造に利用することのできるハロゲン化触媒およびハロゲン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、有機化学工業、石油化学工業、医薬工業または農薬工業の分野において、有機ハロゲン化合物は重要な中間体となっており、その製造方法については多くの先行技術が知られている。

たとえば、有機臭素化合物を製造する方法としては、アルコールに Br_2 または HBr を反応させると臭化物が容易に合成できる。しかし、アルコールから安価な臭素化合物を製造する方法は難しい。

10

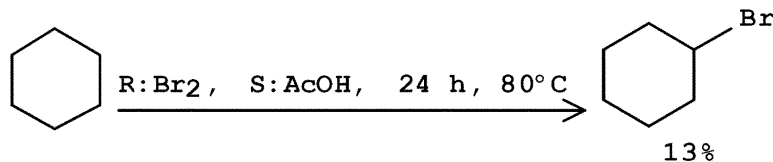
【0003】

一方、炭化水素を直接臭素化する方法についても多くの方法が知られている。炭化水素を臭素化する方法として、非特許文献1には、シクロヘキサンを酢酸中で臭素化する方法が報告されている。この方法では、酢酸を溶媒量使用する必要があるにもかかわらず、収率が低く、反応後の中和等に多量の塩基が必要であり、中和後に、生成物の抽出作業が必要である。

【0004】

【化1】

20



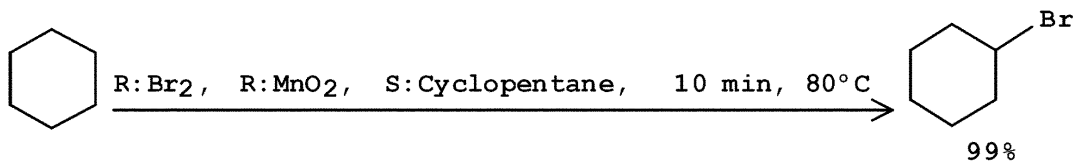
【0005】

非特許文献2には、酸化マンガンの存在下に、シクロヘキサンを臭素化する方法が報告されている。この方法では、臭素に対して2倍(200mol%)の酸化マンガン(MnO_2)が必要である。これは、反応後に副生する HBr と MnO_2 が反応し、 $\text{MnO}(\text{OH})\text{Br}$ という不活性種を生じるためである。

30

【0006】

【化2】



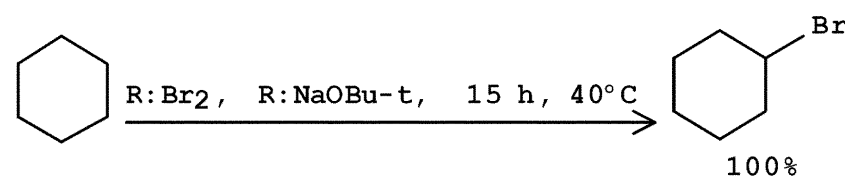
【0007】

非特許文献3には、ナトリウムブトキシドの存在下にシクロヘキサンを臭素化する方法が報告されている。この方法では、化学量論量の強塩基(NaOBu-t)を加える必要があるとともに、反応時間が長い。

40

【0008】

【化3】



【0009】

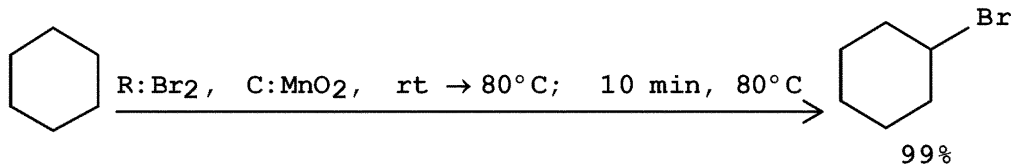
特許文献1には、酸化マンガンの存在下に、シクロヘキサンを臭素化する方法が報告さ

50

れている。この方法では、臭素に対して2倍(200mol%)の酸化マンガン(MnO₂)が必要である。これは、反応後に副生するHBrとMnO₂が反応し、MnO(OH)Brという不活性種を生じるためである。

【0010】

【化4】



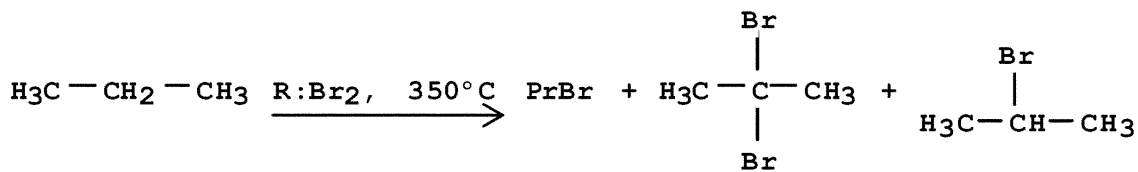
10

【0011】

特許文献2には、プロパンを加熱下に臭素化する方法が報告されているが、350 という高温が必要である。

【0012】

【化5】



20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Tetrahedron Letters、46{33}、5589-5592;2005.

【非特許文献2】Tetrahedron Letters、46{3}、487-489;2005.

【非特許文献3】Synthesis、(9)、1473-1478;2005.

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】中国特許出願公開第1477088号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2004/006246号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、穏和な条件下で効率的にハロゲン化、とくに臭素化を進めるための高活性の触媒を開発し、かつ反応後に容易に回収でき、反応にリサイクルできる触媒を開発することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

項1. 一般式(1)



40

(式中、Aはアルカリ金属を示し、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素を示し、xは0 < x < 2の数字を示す。)で表される酸化遷移金属複合体(a)を含有するハロゲン化触媒。

項2. 一般式(1)



(式中、Aはアルカリ金属を示し、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素を示し、xは0 < x < 2の数字を示す。)で表される酸化遷移金属複合体(a)と酸素(b)から形成されるハロゲン化触媒。

項3. 上記ハロゲン化触媒が、臭素化触媒である項1または2に記載のハロゲン化触媒。

50

項 4 . 上記式 (1) において、 A がリチウムである項 1 ~ 3 のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

項 5 . 上記式 (1) において、 x が $0.7 < x \leq 2$ である項 1 ~ 4 のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

項 6 . 項 1 ~ 5 のいずれかに記載のハロゲン化触媒の存在下に、置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも 1 個の C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) とハロゲンとを反応させることを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

項 7 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) に対する前記酸化遷移金属複合体 (a) が 1 ~ 30 モル % である項 6 に記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 8 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) に対するハロゲンのモル比が $0.02 \sim 1.0$ である項 6 または 7 に記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 9 . 前記反応を $0 \sim 150$ の温度で行う項 6 ~ 8 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 10 . 前記反応を光の照射下に行う請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 11 . 前記反応を溶媒の不存在下で行う項 6 ~ 10 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 12 . 前記反応を不活性溶媒の存在下で行う項 6 ~ 10 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 13 . 前記反応を酸素存在下で行う項 6 ~ 12 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 14 . 前記反応を終了した後に、分離回収した前記酸化遷移金属複合体 (a) を反応にリサイクルする項 6 ~ 13 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 15 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) が、炭化水素化合物である項 6 ~ 14 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 16 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の炭化水素化合物である項 6 ~ 14 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 17 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のヘテロ原子を含有する複素環化合物である項 6 ~ 14 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 18 . 前記 C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) が、ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミドおよびポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の重合体である項 6 ~ 14 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、穏和な条件下で効率的にハロゲン化を進めるための高活性の触媒を提供できる。また、本発明によれば、反応後に触媒を容易に回収でき、反応にリサイクルできる触媒を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

- 酸化遷移金属複合体 (a) -

本発明の第 1 のハロゲン化触媒は、酸化遷移金属複合体 (a) であり、一般式 (1)



(式中、 A はアルカリ金属を示し、 M はクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の遷移金属元素、好ましくは 4 価の遷移金属元素を示し、 x は $0 < x \leq 3$ の数字を示す。) で表される酸化遷移金属複合体 (a) を含有するハロゲン化触媒である。

【0019】

前記一般式(1)において、Aはアルカリ金属を示し、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選ばれた少なくとも1種のアルカリ金属であり、とくにリチウムがHBrに耐性を示す $A_xMO_{(2+0.5x)}$ を形成することから好ましい。

【0020】

前記一般式(1)において、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、好ましくは4価の遷移金属元素を示し、とくにマンガンが高い触媒活性を示すことから好ましい。

【0021】

前記一般式(1)において、xは $0 < x < 3$ で表されるものであり、 $0 < x < 2$ であるものが好ましい。とくに $0.7 < x < 3$ であるものが、安定な単相の $A_xMO_{(2+0.5x)}$ を形成することから好ましく、 $0.7 < x < 2$ であるものが、さらに好ましい。

10

【0022】

酸化遷移金属複合体(a)として、具体的には、 Li_2MnO_3 、 Na_2MnO_3 、 Rb_2MnO_3 、 Li_2MoO_3 、 Na_2MoO_3 、 Rb_2MoO_3 、 Li_2CoO_3 、 Na_2CoO_3 、 Rb_2CoO_3 、 Li_2NiO_3 、 Na_2NiO_3 、 Rb_2NiO_3 などを例示することができる。

【0023】

- 酸化遷移金属複合体(a)の調整法 -

Mn_2O_3 (3 mmol)と A_2CO_3 (3x mmol)を均一に混ぜ合わせ、空气中600で2時間加熱し、その後900に昇温して16時間加熱した。空气中で室温になるまで放冷し、95の硫酸水溶液(2.5 mol/dm³)で24時間加熱撹拌した。ろ過・洗浄後、120で24時間乾燥し、 $A_xMO_{(2+0.5x)}$ を調製した。

20

【0024】

本発明の第2のハロゲン化触媒は、酸化遷移金属複合体(a)と酸素(b)から形成する触媒であり、さらに具体的には、一般式(1)



(式中、Aはアルカリ金属を示し、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、好ましくは4価の遷移金属元素を示し、xは $0 < x < 3$ の数字を示す。)で表される酸化遷移金属複合体(a)と酸素(b)から形成されるハロゲン化触媒である。本発明の第2のハロゲン化触媒は、前記第1のハロゲン化触媒に比べてより高活性であるという特徴を有している。

30

【0025】

このとき、前記一般式(1)において、xは $0 < x < 3$ で表されるものであり、 $0 < x < 2$ であるものが好ましい。とくに $0.7 < x < 3$ であるものが、安定な単相の $A_xMO_{(2+0.5x)}$ を形成することから好ましく、 $0.7 < x < 2$ であるものが、さらに好ましい。

【0026】

本発明の第2のハロゲン化触媒を構成する酸化遷移金属複合体(a)は、前記本発明の第1のハロゲン化触媒を構成する酸化遷移金属複合体(a)と同様である。本発明の第2のハロゲン化触媒を構成する酸素(b)は、酸素ガス、空気、酸素と不活性ガスの任意の混合ガスなどを使用することができる。このように、酸素存在下で前記酸化遷移金属複合体(a)を含有するハロゲン化触媒を用いることが本発明の好適な実施態様である。本発明の第2のハロゲン化触媒を構成する酸素の割合は、酸化遷移金属複合体(a)に対して1000~5000モル%、好ましくは2000~4000モル%であり、臭素に対しては1~50当量、好ましくは20~40当量である。ハロゲン化反応系への酸素(b)の供給方法としては、反応系に酸素(b)を流通させる方法、反応系に酸素(b)を封入する方法などが採用される。反応系内の酸素分圧は通常0.3~1.0気圧、好ましくは0.8~1.0気圧程度である。

40

【0027】

50

- ハロゲン -

本発明のハロゲン化反応に使用されるハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素であるが、とくに臭素を使用した臭素反応に適用すると、容易に制御可能な温度で効率よく反応が進行するという観点から好都合である。

【0028】

- 置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物または重合体(c) -

本発明のハロゲン化反応に使用される置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物または重合体(c)としては、置換基を有していてもよい炭化水素化合物、または酸素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を含有する複素環化合物、またはポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミドおよびポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体を例示することができる。

10

【0029】

本発明のハロゲン化反応に使用される置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する炭化水素化合物としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選ばれた少なくとも1種の炭化水素化合物があげられ、これらの骨格にハロゲン化反応に不活性な置換基を有していてもよい。ハロゲン化反応に不活性な置換基としては、塩素、臭素などのハロゲン、カルボニル基、アルコキシ基、ジメチルアミノ基、スルホニル基、アルコキシ基などを例示することができる。

20

【0030】

また、本発明のハロゲン化反応に使用される置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する複素環化合物としては、テトラヒドロフラン、フラン、ベンゾフラン、クロマン、クロメンなどの酸素原子を含有する複素環化合物、テトラヒドロピロール、ピロール、キノリン、アクリジンなどの窒素原子を含有する複素環化合物、テトラヒドロチオフェン、チオフェン、ベンゾチオフェンなどの硫黄原子を含有する複素環化合物などを例示することができ、これらの骨格にハロゲン化反応に不活性な置換基を有していてもよい。ハロゲン化反応に不活性な置換基としては、塩素、臭素などのハロゲン、カルボニル基、アルコキシ基、ジメチルアミノ基、スルホニル基、アルコキシ基などを例示することができる。

30

【0031】

また、本発明のハロゲン化反応に使用される置換基を有していてもよくかつ分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、合成ゴムなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ-メチルスチレンなどの芳香族ビニル重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、6-ナイロン(商品名)、66-ナイロン(商品名)などのポリアミドおよびポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体を例示することができる。

【0032】

- 酸化遷移金属複合体(a)の使用量 -

本発明において、前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)に対する前記酸化遷移金属複合体(a)が通常は1~30モル%、好ましくは5~20モル%である。

40

【0033】

- 前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)に対するハロゲンの使用量 -

本発明において、前記C-H結合を有する化合物または重合体(c)に対するハロゲンのモル比が0.01~1.0であることが好ましく、0.02~1.0であることがより好ましい。

【0034】

- 反応温度 -

本発明のハロゲン化反応の温度は通常0~150、好ましくは25~100である

50

。ハロゲン化反応を高収率でかつ効率よく進めるにはこの温度範囲で反応を行うことが好ましい。

【0035】

- 光照射 -

本発明のハロゲン化反応は、光の非照射下に行うこともできるし、光の照射下に行うこともできる。本発明のハロゲン化反応を光照射下に行うと、副生するハロゲン化水素に起因するハロゲンが反応に利用されるので、ハロゲン化合物が高収率で得られるので好適である。

【0036】

- 反応溶媒 -

本発明のハロゲン化反応は、反応溶媒の不存在下に行うこともできるし、反応溶媒の存在下に行うこともできる。反応溶媒としては、ハロゲン化反応に不活性な溶媒が使用され、具体的には、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、ジプロモメタン、プロモホルムなどを例示することができる。

【0037】

- 反応混合物からのハロゲン化合物の分離 -

本発明のハロゲン化反応を終了した後の反応混合物の処理法としては通常の処理法が適用できる。通常は、まず触媒を回収した後、ハロゲン化合物を蒸留、結晶化などにより分離することができる。

【0038】

- 反応混合物からの触媒の分離・回収・リサイクル -

本発明のハロゲン化反応を終了した後の反応混合物から回収された酸化遷移金属複合体 (a) は、そのまままたは適切な処理を施した後に、ハロゲン化反応にリサイクルすることができる。本発明の酸化遷移金属複合体 (a) は、従来の酸化マンガン触媒に比べて、反応で副生するハロゲン化水素に対して安定であり、繰り返し使用しても高活性を維持できるという特徴を有している。たとえば、シクロヘキサンの臭素化反応において、反応混合物から回収した Li_2MnO_3 を繰り返し使用しても、活性低下はほとんど認められない。

【実施例】

【0039】

実施例 1

酸素雰囲気下 (1 atm)、 Li_2MnO_3 (臭素に対して 10 mol%)、シクロヘキサン (1, 2 mL)、臭素 (0.5 mmol) を枝付き試験管に加え、枝部に酸素を入れた風船を取り付け、試験管口に栓をした。80 で 10 分間加熱攪拌した後、未反応の臭素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で処理し、ヘキサンで有機物を抽出した。蒸留によりブプロモシクロヘキサン (1') を収率 85% で得た。結果を表 1 に示した。

【0040】

【表 1】

Yield / %	
実施例 1	85

【0041】

実施例 2 ~ 8、比較例 1

10

20

30

40

50

実施例 1 において、反応基質 [C - H 結合を有する化合物または重合体 (c)] と反応条件を表 2 に示したように変更した他は、実施例 1 と同様に臭素化反応を実施した。結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 2 】

シクロオクタン (2) を原料に用いると、定量的にブロモシクロオクタン (2 ') が得られた。ヘキサン (3) を用いると内部 C - H 結合のみが臭素と反応し、3 ' および 3 ' が得られた。トルエン (4) のベンジル位は容易に臭素化された。

【 0 0 4 3 】

これらの結果から、本反応はラジカル的に進行していると考えられる。そのため、ベンゼン (5) の臭素化には 1 0 0 が必要であった。また、末端 C - H 結合は変換されにくく、tert - ブチルベンゼン (6) は、ベンゼン環の p - 位のみが選択的に臭素化された。

10

【 0 0 4 4 】

C - H 結合を有する化合物または重合体 (c) として、硫黄原子を含む複素環式化合物 (7) はこの反応条件では収率が低下した。しかし、市販の酸化マンガン MnO_2 (和光純薬 99.5%) を用いた比較例 1 ではさらに収率が低い。

【 0 0 4 5 】

実施例 8 のように、高分子の臭素化も行うことができる。ポリスチレン (8) を原料に用いるとアルキル鎖が選択的に臭素化された。

【 0 0 4 6 】

20

【表 2】

$\text{R-H} + \text{Br}_2 \xrightarrow[\text{Li}_2\text{MnO}_3 (10 \text{ mol}\%)]{\text{O}_2 (1 \text{ atm})} \text{R-Br}$	
R-H	Product Yield (condition)
実施例2 2	 2' 99% (25 °C, 10 min)
実施例3 3	 3' 24% 3'' 14% (40 °C, 30 min)
実施例4 4	 4' 93% (25 °C, 10 min)
実施例5 5	 5' 63% (100 °C, 24 h)
実施例6 6	 6' 66% (80 °C, 3 h)
実施例7 7	 7' 26% (CH ₂ Cl ₂ 溶媒, 0 °C, 10 min)
比較例1 7	 7' 15% (触媒: MnO ₂ (10 mol%) (CH ₂ Cl ₂ 溶媒, 0 °C, 10 min))
実施例8 8	 8' 42% (CHCl ₃ 溶媒, 60 °C, 3 h)

【 0 0 4 7 】

実施例 9

実施例 1 において、反応後の触媒を繰り返し使用して、臭素化反応を行い、各反応にお

50

ける目的生成物の収率を示した。反応後に生じるHBrへの耐性が高く、5回繰り返し使用しても活性を維持した(表3)。

【0048】

【表3】

実施例9	触媒利用回数	1	2	3	4	5
	Yield / %	83	84	85	84	82

10

【0049】

実施例10~11

実施例1において、反応基質[C-H結合を有する化合物または重合体(c)]と反応条件を表4に示したように変更した他は、実施例1と同様に臭素化反応を実施した。結果を表4に示した。

【0050】

【表4】

	充填ガス	Yield / %	
実施例10	Ar (1 atm)	70	
実施例11	O2 (1 atm)	85	

20

30

【0051】

実施例12~13

実施例1において、反応基質[C-H結合を有する化合物または重合体(c)]と反応条件を表5に示したように変更し、かつ光照射を行いながら反応をおこなった他は、実施例1と同様に臭素化反応を実施した。光照射の光源としては、室内用LED電球(SHARP製、DL-L60AV)を使用した。結果を表5に示した。

【0052】

【表5】

	光照射時間 / min	Yield / %	
実施例12	30	113	
実施例13	60	124	

40

50

【 0 0 5 3 】

実施例 1 4 ~ 1 6、比較例 2

触媒活性を適切に評価するためには、光による影響を除外する必要がある。実施例 1 において、反応基質 [C - H 結合を有する化合物または重合体 (c)] と触媒と反応条件を表 6 に示したように変更し、アルミ箔で反応器全体を覆い、遮光条件で反応させた他は、実施例 1 と同様に臭素化反応を実施した。

【 0 0 5 4 】

比較例 1 の MnO_2 を用いた実験では、反応後の MnO_2 は潮解性のある臭化マンガ ($MnBr_2$) に変化しているため、再利用は不可能であった。実施例 1 4 において、リチウム塩に代えてナトリウム塩やカリウム塩を用いた実験では、リチウム塩にくらべて収率が若干低い傾向にあり、とくに、カリウム塩の場合は反応後の酸化物の結晶構造が変化している傾向が観察された。

【 0 0 5 5 】

【表 6】

	catalyst	Yield / %
比較例2	MnO_2 (和光純薬99.5%)	40
実施例14	Li_2MnO_3	65
実施例15	Na_2MnO_3	53
実施例16	K_2MnO_3	64

【 0 0 5 6 】

実施例 1 7 ~ 1 8

実施例 1 において、反応基質 [C - H 結合を有する化合物または重合体 (c)] と触媒と反応条件を表 7 に示したように変更し、アルミ箔で反応器全体を覆い、遮光条件で反応させた他は、実施例 1 と同様に臭素化反応を実施した。

【 0 0 5 7 】

【表 7】

	catalyst	混合比	Yield / %
実施例17	$LiMnO_y$	1 / 1	50
実施例18	Li_3MnO_y	3 / 1	51

【 0 0 5 8 】

比較例 3 ~ 4

実施例 1 において、反応基質 [C - H 結合を有する化合物または重合体 (c)] と触媒と反応条件を表 8 に示したように変更し、和光純薬およびナカライテスクから購入した酸化マンガンを使用した他は、実施例 1 と同様に臭素化反応を実施した。結果を表 8 に示し

た。MnO₂は反応後には潮解性のある臭化マンガン(MnBr₂)に変化しているため、再利用は不可能である。

【0059】

【表8】

		10								
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">catalyst</th> <th>Yield / %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>比較例3</td> <td>MnO₂ (和光純薬 99.5%)</td> <td>74</td> </tr> <tr> <td>比較例4</td> <td>MnO₂ (ナカライテスク 99%)</td> <td>72</td> </tr> </tbody> </table>			catalyst		Yield / %	比較例3	MnO ₂ (和光純薬 99.5%)	74	比較例4	MnO ₂ (ナカライテスク 99%)
catalyst		Yield / %								
比較例3	MnO ₂ (和光純薬 99.5%)	74								
比較例4	MnO ₂ (ナカライテスク 99%)	72								

【0060】

比較例5

実施例1において、反応基質[C-H結合を有する化合物または重合体(c)]と触媒と反応条件を表9に示したように変更し、和光純薬から購入した酸化マンガン(和光純薬)を臭素に対し200モル%用いて使用した他は、実施例1と同様に臭素化反応を実施した。結果を表9に示した。それでも収率は88%にとどまった。MnO₂は反応後には触媒活性のないMnBrO(OH)に変化しているため、再利用は不可能である。(非特許文献2と特許文献1に該当する実験)。

【0061】

【表9】

		30			
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Yield / %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>比較例5</td> <td>88</td> </tr> </tbody> </table>			Yield / %		比較例5
Yield / %					
比較例5	88				

【0062】

実施例19

実施例1において、臭素の代わりに塩素を用い、下記表10に示した反応条件に変更した以外は、実施例1と同様にして塩素化反応を実施した。結果を表10に示した。

【0063】

【表10】

		50			
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Yield / %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>実施例19</td> <td>12</td> </tr> </tbody> </table>			Yield / %		実施例19
Yield / %					
実施例19	12				

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 22/04	(2006.01)	C 0 7 C 22/04	
C 0 7 C 25/02	(2006.01)	C 0 7 C 25/02	
C 0 7 C 17/093	(2006.01)	C 0 7 C 17/093	
C 0 8 F 8/22	(2006.01)	C 0 8 F 8/22	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

特許法第30条第3項適用 平成22年8月18日 インターネットアドレス「<https://exponent.nikkeibp.co.jp/ij2010/exhibitor/ja/>」「<http://exponet.nikkeibp.co.jp/ij2010/exhibitor/ja/product/field6.html>」「<http://exponet.nikkeibp.co.jp/ij2010/exhibitor/view/442>」に発表

(72)発明者 森田 惇也

岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開昭59-190933(JP,A)

特開平06-277510(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)