

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5863676号
(P5863676)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 23/34 (2006.01)	BO1J 23/34 Z
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 A
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1G
BO1J 35/08 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1J
COTC 17/10 (2006.01)	BO1J 35/08 A
請求項の数 14 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2012-553562 (P2012-553562)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月27日(2011.10.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/074795
 (87) 国際公開番号 W02012/098746
 (87) 国際公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)
 審査請求日 平成26年9月26日(2014.9.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-8026 (P2011-8026)
 (32) 優先日 平成23年1月18日(2011.1.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (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
 (72) 発明者 橋本 英樹
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化触媒及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】

微生物により生成されたマンガン酸化物の微結晶を含む多孔質マンガン酸化物を含有するハロゲン化触媒の存在下に、分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物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 2】

前記多孔質マンガン酸化物がマンガン酸化物の微結晶の集合体である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記多孔質マンガン酸化物の比表面積が100 m²/g以上である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記多孔質マンガン酸化物のMnの平均価数が3.05～3.7である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記多孔質マンガン酸化物が中空球形粒子の凝集体である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記中空球形粒子がMnO₆八面体ナノシートから形成されている、請求項5に記載の方法。

10

20

【請求項 7】

前記多孔質マンガン酸化物がマンガン以外の構成元素として、カルシウム、マグネシウム及びリンを含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

光の照射下に反応を行う、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

溶媒の不存在下で反応を行う、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

不活性溶媒の存在下で反応を行う、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記化合物が置換基を有していても良い炭化水素である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記炭化水素が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記化合物が、置換基を有していても良い、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のヘテロ原子を有する複素環式化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記化合物が、置換基を有していても良い、ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来の方法に比べて、臭素化合物などのハロゲン化合物を高収率で効率的に製造することができるハロゲン化触媒及び該ハロゲン化触媒を用いたハロゲン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、有機化学工業、石油化学工業、医薬工業又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。

【0003】

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 又は HBr を反応させると臭化物が容易に合成できる。しかし、アルコールより安価なアルカンを直接臭素化することは難しい。アルカンの臭素化に関する従来技術としては以下に示すものが知られている。

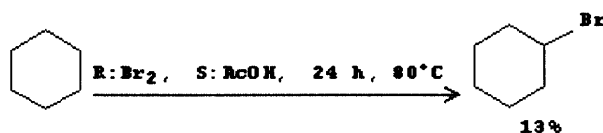
【0004】

40

非特許文献 1 では、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(下式)。

【0005】

【化 1】



【0006】

しかし、この方法では、酢酸を溶媒量使用する必要があるにも関わらず収率が非常に低

50

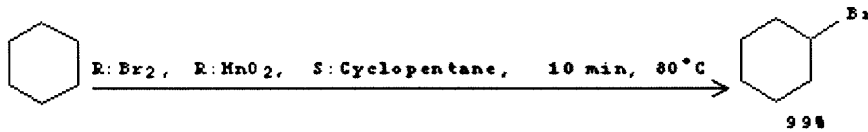
く、反応後の中和等に多量の塩基が必要であり、中和後に生成物の抽出作業が必要である。

【0007】

非特許文献2及び特許文献1では、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(下式)。

【0008】

【化2】



10

【0009】

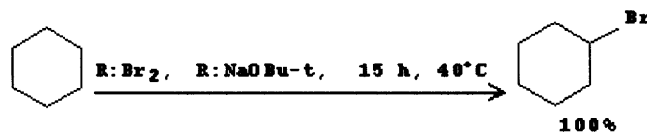
しかし、この方法では、臭素に対して2倍(200 mol%)の酸化マンガン(MnO₂)が必要である。これは、反応後に副生するHBrとMnO₂が反応し、MnO(OH)Brという不活性種を生じるためである。

【0010】

非特許文献3では、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(下式)。

【0011】

【化3】



20

【0012】

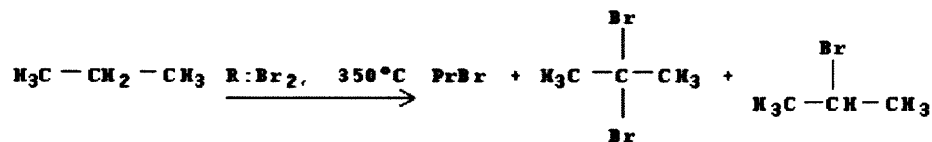
しかし、この方法には、化学量論量の強塩基(NaOBu-t)を加える必要があるとともに、反応時間が長いという問題がある。

【0013】

特許文献2では、プロパンを加熱下に臭素化する方法が報告されている(下図)。

【0014】

【化4】



30

【0015】

しかし、この方法には、350 という極めて高い温度が必要であり、生成物が複数生成するため分離が困難という問題がある。

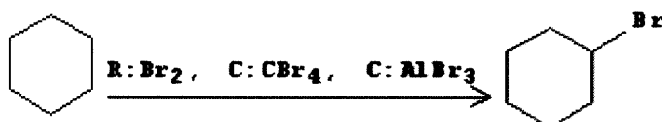
40

【0016】

非特許文献4では、CBr₄・2AlBr₃の存在下にシクロヘキサン及びプロパンを臭素化する方法が報告されている。

【0017】

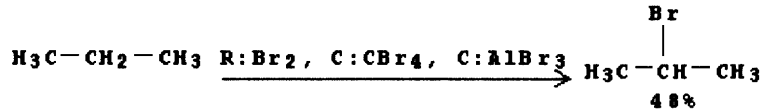
【化5】



【0018】

50

【化6】



【0019】

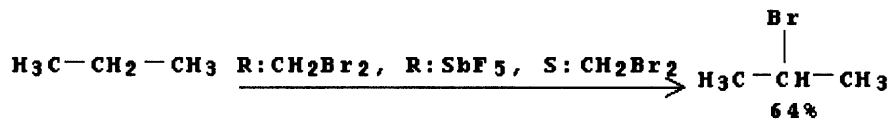
しかし、この方法では、反応性の高い超強酸である $\text{CBr}_4 \cdot 2\text{AlBr}_3$ を用いるため、シクロヘキサンについては低温(-40)で反応を行う必要がある。

【0020】

非特許文献5では、 $\text{CH}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SbF}_5$ の存在下にプロパンを臭素化する方法が報告されている。 10

【0021】

【化7】



【0022】

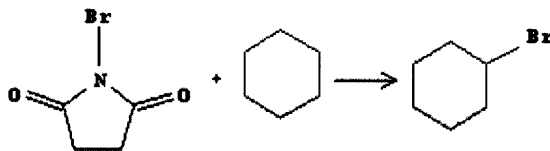
しかし、この方法では、反応性の高い超強酸である $\text{CH}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SbF}_5$ を用いるため、低温(-78)で反応を開始する必要がある。 20

【0023】

非特許文献6では、N-ブロモコハク酸イミド(NBS)を用いる一般的な臭素化方法が記載されている(下式)。

【0024】

【化8】



30

【0025】

しかし、この方法は、NBSを別途合成する必要がある点、及び反応後に廃棄物としてコハク酸イミドが副生する点が問題である。

【0026】

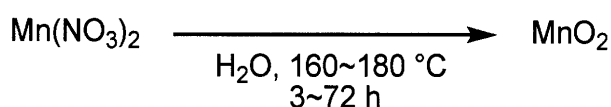
マンガン酸化物は、その物理化学特性や触媒等の幅広い応用のために非常に魅力的な材料である。しかし、人工的に特異な構造を有するマンガン酸化物を合成するためには、強力な酸化剤を用いるか過酷な反応条件が必要である。このようなマンガン酸化物の合成に関する従来技術としては以下に示すものが知られている。

【0027】

非特許文献7では、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を熱水処理することにより MnO_2 を調製する方法が報告されている(下式)。 40

【0028】

【化9】



【0029】

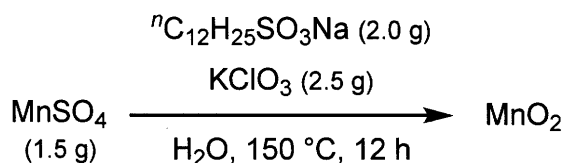
しかし、この方法では、高次構造を有するマンガン酸化物が合成できるが(非特許文献7のFigure 2参照)、高い反応温度が必要である。 50

【0030】

非特許文献8では、 MnSO_4 を KClO_3 とドデシル硫酸ナトリウムの存在下に熱水処理することにより MnO_2 を調製する方法が報告されている(下式)。

【0031】

【化10】



10

【0032】

しかし、この方法では、高次構造を有するマンガン酸化物が合成できるが(特許文献8のFigure 3参照)、高い反応温度が必要である。また、酸化剤として KClO_3 、補助剤としてドデシル硫酸ナトリウムを加える必要がある。

【0033】

特許文献3では、ニトリル水和反応に対して高活性でしかも安定性の高い二酸化マンガンの触媒、及び当該触媒は、過マンガン酸塩と還元剤とを合流混合して反応させることにより製造できることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0034】

【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2004/0006246号明細書

【特許文献3】特開平10-128113号公報

【非特許文献】

【0035】

【非特許文献1】Tetrahedron Letters, 46(33), 5587-5590; 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.

【非特許文献4】Tetrahedron Letters, 36(51), 9365-8; 1995.

30

【非特許文献5】Journal of Organic Chemistry, 54(6), 1463-5; 1989.

【非特許文献6】Journal of Organic Chemistry, 48(16), 2743-7; 1983.

【非特許文献7】Inorganic Chemistry, 45, 2038-2044; 2006.

【非特許文献8】Crystal Growth & Design, 7, 159-162; 2007.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0036】

臭化物は100年以上も前から有機合成における重要な中間体として利用され続けており(例えばクロスカップリング反応(2010年ノーベル化学賞受賞)やグリニャール反応(1912年ノーベル化学賞)等)、臭化物の利用方法に関しては広く展開されている(医薬品合成、機能性材料合成等)。しかしながら、臭化物自体の合成に関しては効率のよい方法は開発されていない。

40

【0037】

従来の臭素化反応には、上記のように、(a)酢酸を溶媒に用いる必要がある、(b)過剰量の酸化マンガンを使用する必要がある、(c)化学量論量の強塩基を使用する必要がある、(d)無触媒の場合、超高温で反応させる必要がある、(e)超強酸を用い、極低温で反応させる必要がある、(f)NBSのような臭素化剤を用いる必要がある等の問題があった。

【0038】

また、従来のマンガン酸化物の調製法には、高温条件や酸化剤及び補助剤を添加する必要がある等の問題があった。

50

【0039】

そこで、本発明は、上記のような問題が無く、ハロゲン化合物を高収率で効率的に製造することができるハロゲン化触媒及びハロゲン化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0040】

本発明者らは、微生物が作るマンガン酸化物(以下、BMOと呼ぶこともある)をハロゲン化触媒として使用することによって上記目的を達成することができるという知見を得た。本発明は、これら知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであり、次のハロゲン化触媒及びハロゲン化合物の製造方法を提供するものである。

【0041】

(1)ハロゲン化触媒

(1-1) 微生物により生成されたマンガン酸化物の微結晶を含む多孔質マンガン酸化物を含有するハロゲン化触媒。

(1-2) 前記多孔質マンガン酸化物がマンガン酸化物の微結晶の集合体である、(1-1)に記載のハロゲン化触媒。

(1-3) 前記多孔質マンガン酸化物の比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、(1-1)又は(1-2)に記載のハロゲン化触媒。

(1-4) 前記多孔質マンガン酸化物のMnの平均価数が $3.05 \sim 3.7$ である、(1-1)～(1-3)のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

(1-5) 前記多孔質マンガン酸化物が中空球形粒子の凝集体である、(1-1)～(1-4)のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

(1-6) 前記中空球形粒子が MnO_6 八面体ナノシートから形成されている、(1-5)に記載のハロゲン化触媒。

(1-7) 前記多孔質マンガン酸化物がマンガン以外の構成元素として、カルシウム、マグネシウム及びリンを含有する、(1-1)～(1-6)のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

(1-8) 前記多孔質マンガン酸化物が、更にアルミニウム、ケイ素、硫黄、塩素及びカリウムを含有する、(1-7)に記載のハロゲン化触媒。

【0042】

(2)ハロゲン化触媒の製造方法

(2-1) (1-1)～(1-8)のいずれかに記載のハロゲン化触媒の存在下に、分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物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。

(2-2) 前記化合物に対するハロゲン化触媒の量が $0.1 \sim 30$ モル%となる条件で反応を行う、(2-1)に記載の方法。

(2-3) 前記化合物に対するハロゲンのモル比が $0.025 \sim 1.0$ となる条件で反応を行う、(2-1)又は(2-2)に記載の方法。

(2-4) $0 \sim 150$ の温度で反応を行う、(2-1)～(2-3)のいずれかに記載の方法。

(2-5) 光の照射下に反応を行う、(2-1)～(2-4)のいずれかに記載の方法。

(2-6) 溶媒の不存在下で反応を行う、(2-1)～(2-5)のいずれかに記載の方法。

(2-7) 不活性溶媒の存在下で反応を行う、(2-1)～(2-5)のいずれかに記載の方法。

(2-8) 反応終了後に、分離回収した前記ハロゲン化触媒をリサイクルする、(2-1)～(2-7)のいずれかに記載の方法。

(2-9) 前記化合物が置換基を有していても良い炭化水素である、(2-1)～(2-8)のいずれかに記載の方法。

(2-10) 前記炭化水素が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である、(2-9)に記載の方法。

(2-11) 前記化合物が、置換基を有していても良い、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する複素環式化合物である、(2-1)～(2-8)のいずれかに記載の方法。

(2-12) 前記化合物が、置換基を有していても良い、ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である、(2-1)～(2-8)のいずれかに記載の方法。

(2-13) 前記ハロゲンが臭素である、(2-1)～(2-12)のいずれかに記載の方法。

【発明の効果】

【0043】

本発明のハロゲン化触媒によれば、安価で入手容易な炭化水素を原料に用い、無溶媒条件下で直接臭素化を達成できる。また、温度制御が容易な室温～100℃でハロゲン化反応が進行し、強塩基、強酸性の触媒及び臭素化剤を使用する必要がない。更に、ハロゲン化合物を高収率で製造することができる。

10

【0044】

本発明のハロゲン化触媒は、微生物が温和な条件(常温・常圧)で産出したものであり、使用量も触媒量(臭素に対して1 mol%)が良い。

【0045】

医薬・農薬中間体、及び感光材中間体として知られるsec-ブチルブロミドやi-プロピルブロミドは、本発明の方法を用いれば安価なブタンやプロパンから合成することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】BMOの顕微鏡写真である。a：BMOの光学顕微鏡写真、b～d：BMOのSEM写真、e

20

：BMOのTEM写真、f：BMOの超薄切片のHAADF-STEM写真、g：BMOナノシートのTEM写真

【図2】BMOの超薄切片のSTEMによる元素マッピング像である。

【図3】BMO及び標準試料のMn K吸収端のXANESスペクトルを示すグラフである。

【図4】左：BMO及び標準試料のXRDパターンを示すグラフ、右：BMOナノシートのTEM像と電子回折像(挿入図)である。

【発明を実施するための形態】

【0047】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0048】

ハロゲン化触媒

30

本発明のハロゲン化触媒は、微生物により生成されたマンガン酸化物の微結晶を含む多孔質マンガン酸化物を含有することを特徴とする。

【0049】

本発明のハロゲン化触媒を用いた臭素化反応には、従来の臭素化反応のような問題がなく、ハロゲン化合物を高収率で効率的に製造することができる。また、本発明のハロゲン化触媒の製造には強力な酸化剤や過酷な反応条件が必要でなく、微生物が温和な条件(常温・常圧)で産出できる。

【0050】

本発明におけるハロゲン化触媒のハロゲン化とは、塩素化、臭素化及びフッ素化を意味するが、本発明のハロゲン化触媒は、好ましくは塩素化及び臭素化、より好ましくは臭素化に使用される。

40

【0051】

本発明で使用する多孔質マンガン酸化物は、微生物により生成され、且つハロゲン化触媒として機能するマンガン酸化物であれば、特に限定されない。微生物が生成する多孔質マンガン酸化物は、ナノシート構造や Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の混合原子価を有するため、触媒として使用する場合に有利である。ここで、多孔質とは多数の細孔を有する性質のことであり、細孔の形状及び大きさは特に限定されないが、例えば半径50 nm以下のメソ孔が挙げられる。多孔質マンガン酸化物の形状としては、球形、中空球形、チューブ状等が挙げられ、多孔質マンガン酸化物の大きさは、その形状によって様々であるが、球形及び中空球形では0.1～20.0 μm程度、チューブ状では5.0～200 μm程度である。

50

【 0 0 5 2 】

多孔質マンガン酸化物を生成する微生物としては、例として、バクテリアではSiderocapsa属、Hyphomicrobium属、Pseudomonas属、Arthrobacter属、Leptothrix属、Metallogenium属、Aeromonas属、Citrobacter属、Flavobacterium属、Hyphomicrobium属、Pseudomonas属、Oceanospirillum属、Marineus属、Streptomyces属、Bacillus属等に属するものが挙げられ(H.L. Ehrlich, D.K. Newman, Geomicrobiology, fifth ed., CRC Press Taylor & Francis Group, 2009, p.349)、菌類ではAcremonium属、Coniothyrium属、Cladosporium属、Penicillium属、Phoma属、Verticillium属(非特許文献:N. Miyata, et al., Appl. Environ. Microbiol., 72(10), 6467-6473 (2006))、Trametes属、Stropharia属、Phanerochaete属(非特許文献:N. Miyata, et al., FEMS Microbiol. Ecol., 47, 101-109(2004))等に属するものが挙げられる。多孔質マンガン酸化物の製造にはこれらの微生物を含む混合培養系も使用できる。

10

【 0 0 5 3 】

多孔質マンガン酸化物は、例えば、多孔質マンガン酸化物を生成する微生物(群)を実施例に記載の方法(N. Miyata et al. J. Biosci. Bioeng. 103(5), 432-439(2007)を参照)に従い培養することで製造することができる。

【 0 0 5 4 】

マンガン酸化物の微結晶とは、通常、幅1.0~10.0 nm、特に2.0~5.0 nm程度、厚さ0.4~5.0 nm、特に1.0~2.0 nm程度の大きさの結晶粒子であり、当該結晶粒子はMnO₂八面体シートを基本単位とした層状構造を有していることが望ましい。また、当該結晶粒子が基本単位となり、それらが二次元的にランダムに繋がってBMOナノシートを構成することができる。

20

【 0 0 5 5 】

多孔質マンガン酸化物は、マンガン酸化物の微結晶の集合体であって、マンガン酸化物の微結晶により構成されていることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

多孔質マンガン酸化物の比表面積は、好ましくは100 m²/g以上、より好ましくは120~200 m²/gである。

【 0 0 5 7 】

多孔質マンガン酸化物のMnの平均価数は、好ましくは3.05~3.7、より好ましくは3.2~3.5である。

30

【 0 0 5 8 】

また、多孔質マンガン酸化物は、中空球形粒子の凝集体であることが望ましく、当該中空球形粒子は口穴が(好ましくは2つ)開いたものであっても良い。当該中空球形粒子の直径は、1.0~20.0 μm、特に5.0~10.0 μm程度が望ましく、口穴の直径は、0.1~5.0 μm、特に1.0~2.0 μm程度が望ましい。中空球形粒子の基本単位は、例えばBMOナノシートであり、BMOナノシートの厚さは、通常0.4~5.0 nm、特に1.0~2.0 nm程度である。

【 0 0 5 9 】

多孔質マンガン酸化物は構成元素として、マンガンに加えて、カルシウム、マグネシウム及びリンを含有することが好ましく、これらに加えて更にアルミニウム、ケイ素、硫黄、塩素及びカリウムを含有することがより好ましい。これらの(酸素を除いた)元素の相対組成は、通常、原子数%で、Mn : Ca : Mg : P : Al : Si : S : Cl : K = 75.4~88.9 : 3.9~7.3 : 0.7~5.0 : 1.2~5.7 : 0.2~3.3 : 0.2~3.5 : 0.2~3.6 : 1.3~4.9 : 0.2~1.4である。また、多孔質マンガン酸化物には、通常C、N、Hも含まれており、これらの含有量は、それぞれ12.0~17.0 wt%、1.0~5.0 wt%、1.0~5.0 wt%程度である。

40

【 0 0 6 0 】

微生物をコバルト、ニッケル等の遷移金属元素やネオジム等の希土類元素等が存在する環境下で培養することにより、多孔質マンガン酸化物にこれらの元素を含ませることができる。

【 0 0 6 1 】

50

ハロゲン化合物の製造方法

本発明のハロゲン化合物の製造方法は、上記ハロゲン化触媒の存在下に、分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物とハロゲンとを反応させることを特徴とする。

【0062】

本発明のハロゲン化合物の製造方法では、従来の臭素化反応のような問題が無く、ハロゲン化合物を高収率で効率的に製造することができる。

【0063】

本発明において使用されるハロゲンとしては、塩素、臭素及びフッ素が挙げられるが、特に臭素が好ましい。

【0064】

本発明において使用される分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物は、ハロゲン置換可能なC-H結合を有する化合物であれば特に限定されず、種々の骨格(鎖状構造、芳香環、複素環等)を有し得、これらは置換基を有しても良く、低分子化合物だけでなく重合体(オリゴマー、ポリマー)を含む。

【0065】

分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物としては、これらに限定されるものではないが、炭化水素、酸素原子、窒素原子及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式化合物、ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド及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種の重合体等を例示することができ、これらの化合物は置換基を有していても良い。

【0066】

上記炭化水素としては、これらに限定されるものではないが、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。これら炭化水素はハロゲン化反応に不活性な置換基を有していても良く、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(好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基)、ジメチルアミノ基、スルホニル基等を例示することができる。

【0067】

複素環式化合物とは、1又は2個のヘテロ原子を有する5又は6員の複素環を含む化合物を意味し、これらに限定されるものではないが、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式化合物、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式化合物、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式化合物などを例示することができる。これら複素環式化合物はハロゲン化反応に不活性な置換基を有していても良く、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(好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基)、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。

【0068】

上記ポリオレフィンとしては、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、合成ゴムなどが、上記芳香族ビニル重合体としては、ポリスチレン、ポリ-メチルスチレンなどが、上記ポリエステルとしては、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が、上記ポリアミドとしては、6-ナイロン、66-ナイロンなどが挙げられる。上記ポリオレフィン、芳香族ビニル重合体、ポリエステル、ポリアミド及びポリカーボネートはハロゲン化反応に不活性な置換基を有していても良く、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(好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基)、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。

【0069】

本発明においてハロゲン化合物とは、上記分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物がハロゲン化反応により、少なくとも1個のC-H結合において水素がハロゲンで置換された化合物のことを意味する。

10

20

30

40

50

【0070】

本発明において、反応開示時における分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物に対するハロゲン化触媒の割合は、通常0.1~30モル%、好ましくは0.5~5.0モル%である。本発明において、反応開示時における分子内に少なくとも1個のC-H結合を有する化合物に対するハロゲンのモル比は、好ましくは0.001~1.0、より好ましくは0.02~0.08である。

【0071】

本発明における反応の温度は通常0~150、好ましくは25~100である。ハロゲン化反応を高収率で且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。本発明における反応の時間は、反応の原料等に応じて適宜設定されるが、通常5~3000分、好ましくは10~1800分である。

10

【0072】

本発明の反応は、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。

【0073】

本発明の反応は、溶媒の不存在下に行うこともできるし、溶媒の存在下に行うこともできる。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、ジブロモメタン、ブロモホルムなどを例示することができる。

20

【0074】

本発明の反応を終了した後の反応混合物の処理法としては、公知の処理法を適用することができる。例えば、最初に触媒を回収した後、ハロゲン化合物を蒸留、結晶化などにより分離する等である。

【0075】

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ハロゲン化触媒は、そのまま又は適切な処理を施した後に、同じ又は異なる反応にリサイクルすることができる。

【実施例】

【0076】

以下、本発明を更に詳しく説明するため実施例を挙げる。しかし、本発明はこれら実施例等になんら限定されるものではない。

30

【0077】

[Mn酸化微生物の培養とBMOの合成]

本実施例で用いた微生物群は静岡県菊川水系から採取された河川床生物膜より調製されたマンガン酸化混合培養系であり、培養は宮田等の方法に即して行った(N. Miyata et al. J. Biosci. Bioeng. 103(5), 432-439 (2007))。35 Lのプラスチック製バケツに水道水20 L、NaCOOH・3H₂O (ナカライテスク:純度99%)を1000 mg、ソイペプトン(ナカライテスク)を400 mg、KH₂PO₄ (ナカライテスク:純度99%)を100 mg加えたものを基礎培地として用いた。基礎培地にMnSO₄水溶液(MnSO₄・5H₂O, ナカライテスク:純度99%)を添加し、培地中のMn濃度を5 ppmに調整した後に、上記の論文において培養されたバイオマット(培地及びマンガン化合物)を1 L植菌した。酸素の供給にはエアープンプ(4 L/min)を用いた。Mn²⁺のパックテストを用いてMn濃度をモニタリングし、0 ppmとなったところで再びMn濃度が5 ppmになるようにMnSO₄水溶液を添加した。3ヶ月培養した後に、生成した黒色沈殿物を回収し、20倍量の蒸留水で洗浄し、乾燥した。得られた粉末を今後BMO粉末と呼ぶ。以下では当該BMOを使用し、実験を行った。

40

【0078】

[炭化水素の触媒的臭素化反応]

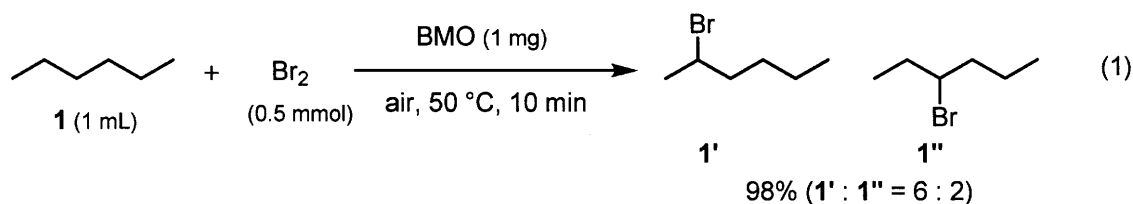
空気雰囲気下(1 atm)、バイオジナスマンガン氧化物(BMO、1 mg)、ヘキサン(1、1mL)、臭素(0.5 mmol)を試験管に加え、ねじ式のキャップを取り付けた。100 で10分間加熱攪

50

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2-ブロモヘキサン(1')及び3-ブロモヘキサン(1'')を収率98%で得た(式(1))。

【0079】

【化11】



10

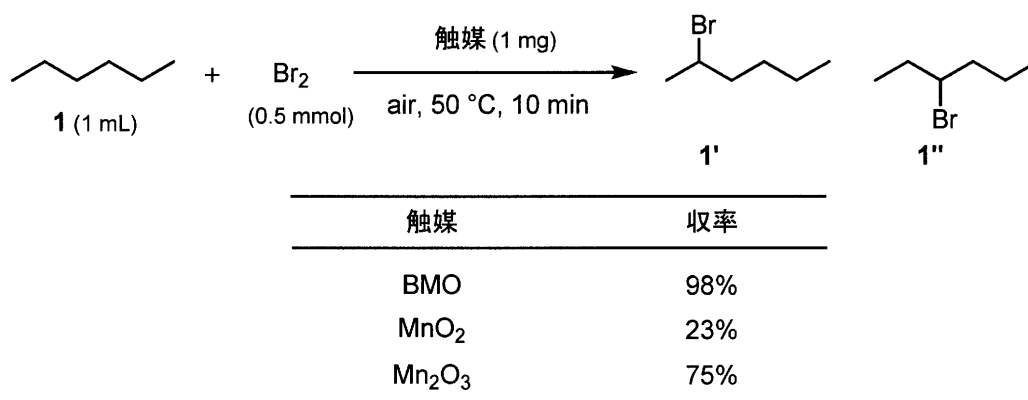
【0080】

表1に示すように、本触媒は人工的に合成された市販の酸化マンガン(MnO_2 及び Mn_2O_3) (和光純薬、99.5%)に比べて活性が高かった。

【0081】

【表1】

Table 1. 人工合成触媒との比較



20

【0082】

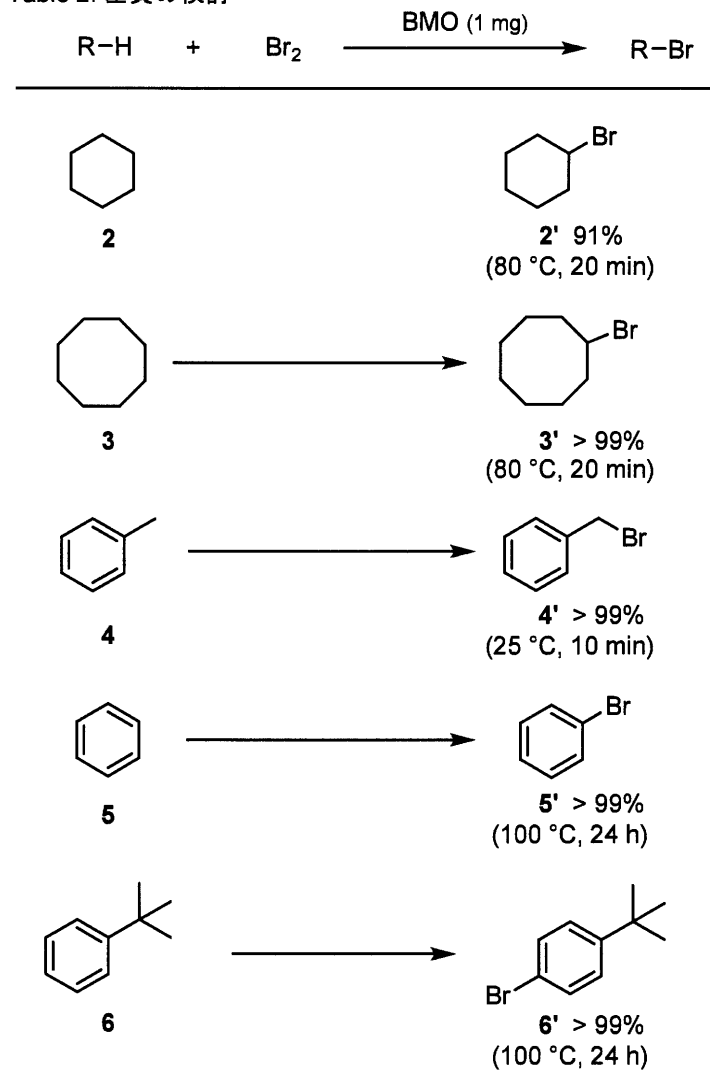
表2に示されているように基質の適用範囲を調査した結果、シクロヘキサン(2)を原料に用いると、プロモシクロヘキサン(2')が91%で得られた。シクロオクタン(3)を原料に用いるとプロモシクロオクタン(3')が定量的に得られた。トルエン(4)のベンジル位は容易に臭素化された。これらの結果から、本反応はラジカル的に進行していると考えられる。そのため、ベンゼン(5)の臭素化には長時間が必要であった。また、末端C-H結合は変換されにくく、tert-ブチルベンゼン(6)は、ベンゼン環のp-位のみが選択的に臭素化された。

30

【0083】

【表 2】

Table 2. 基質の検討



10

20

30

【 0 0 8 4 】

[BMOのキャラクタリゼーション]

BMOの形状観察を光学顕微鏡(OLYMPUS BX-51)、走査型電子顕微鏡(Hitachi S-4300)及び透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2100F with CEOS C_s Corrector for STEM)、結晶構造解析をX線回折測定(Rigaku RINT-2000)及び電子回折測定(JEOL JEM-2100F)、組成分析をエネルギー分散型X線分析(JEOL JED-2300T)、化学状態をX線吸収分光法(PF BL9C)、比表面積を窒素吸着法(日本ベル(株)、BELSORP-mini II)により評価した。

【 0 0 8 5 】

図 1 a にBMOの光学顕微鏡写真を示す。茶色味を帯びた直径10 μm程度の中空球形粒子が多数凝集している様子が確認され(図 1 a)、SEM画像からこの中空球形粒子には小さな口穴が空いていることも明らかとなった(図 1 b)。更に詳細にSEM観察を行ったところ、中空球形粒子の口穴は粒子一つ当たり2つ存在することが明らかとなった(図 1 c)。また、外側の表面形状は凹凸の多い鱗片状(図 1 c)である一方、内側の表面は比較的スムーズであった(図 1 d)。観察された中空球形の構造物はSiderocapsa属の細菌が作ったMn酸化物に類似していることから、本実施例の培養系ではSiderocapsa属が優先種であると考えられる。中空球形粒子は細菌の周りにMn酸化物が形成された結果できた構造物であり、口穴は細菌が外に出るためにできた穴であると考えられるが、真偽の程は定かではない。BMO球形粒子及び口穴の直径は7.09 ± 0.56 μm (N = 57)、1.5 ± 0.2 μm (N = 57)であり、ばらつきの少ない数値であった。

40

50

【 0 0 8 6 】

図 1 e の TEM 像から、中空球形粒子はきわめて薄いシート (BMO ナノシート) からなっており、表面の鱗片形状は BMO ナノシートのエッジ部分及び BMO ナノシートにできた皺 (Al ホイルに皺ができるようなイメージ) によるものであることが明らかとなった。図 1 f の超薄切片の観察から、SEM 観察では密に詰まっているように見えた中空球形粒子の壁面は粗であり、BMO ナノシートの厚さは約 1.6 nm であることが明らかとなった。また、平滑に見えたナノシートの表面には 5 nm 程度の多数の凸凹が存在することも明らかとなった (図 1 g)。このような微細構造を有する BMO は大きな表面積を有すると予想される。そこで、窒素吸着法により、BMO 粉末の細孔に関する情報を調査した。その結果、比表面積は 120 ~ 160 m^2/g である (一般的な Mn 酸化物の比表面積は 10 ~ 120 m^2/g) とともに半径 50 nm 以下のメソ孔が多数確認された。メソ孔はナノシートの絡まり合いの結果形成されたものや、ナノシート表面の凸凹に起因するものと考えられる。

10

【 0 0 8 7 】

次に、BMO の組成を調べるために SEM に付属の EDX により BMO の組成分析を行った。その結果、主成分は Mn と O であり、微量の Ca、Mg、P を含み、更に微量の Al、Si、S、Cl、K を含むことが明らかとなった。これらの元素 (酸素を除いた) の相対組成 (at %) は、Mn : Ca : Mg : P : Al : Si : S : Cl : K = 84.9 : 5.5 : 2.3 : 3.0 : 0.8 : 0.8 : 1.1 : 0.6 : 0.9 であった。STEM-EDX で分析した超薄切片の元素マッピング像を図 2 に示す。Mn、O、Ca、Mg は BMO ナノシート中に極めて均一に分布していることが明らかとなった。測定時の電子線の径は 0.3 nm でマッピング像の空間分解能は 1.2 nm であることから、これらの元素が nm スケールで均一に分布していることが明らかとなった。燃焼法によって C、N、H 量を調べたところそれぞれ 14.0、2.7、2.8 wt% であり、BMO には微生物由来の有機物成分が多量に含まれていることも明らかとなった。

20

【 0 0 8 8 】

BMO の Mn の価数及び Mn 周りの局所構造解析を行うために XAFS 測定を行った。図 3 に BMO、標準試料である MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 の XANES スペクトルを示す。BMO の吸収端エネルギーは MnO₂ と Mn_2O_3 の間であった。標準試料で Mn の価数と吸収端エネルギーの検量線を引き、BMO の Mn の価数を見積もったところ、平均価数は 3.3 であることが明らかとなった。この値は、一般的なマンガン酸化バクテリアである *Leptothrix discophora* SP-6 が作る BMO の値 (3.8) よりも低価数であった。XAFS スペクトルから EXAFS 振動を抽出してフーリエ変換により得られた動径構造関数は、 MnO_6 八面体を基本ユニットとする Birnessite (層状構造) や Todorokite (3 × 3 トンネル構造) と類似しており、BMO の構造も MnO_6 八面体が基本ユニットであることが明らかとなった。

30

【 0 0 8 9 】

次に、BMO の結晶構造解析を粉末 XRD 測定及び TEM の ED 測定により行った。図 4 に BMO の XRD パターンを示す。一般的に BMO の結晶構造は、 MnO_6 八面体が辺を共有して二次元的につながったシート (MnO_6 八面体シート) が層状に連なった Mn 酸化物やトンネル状を形作った Mn 酸化物に類似していることが知られている。そこで、結晶構造の比較のために、層状構造を有する Birnessite 及びトンネル状構造を有する Todorokite を作製し、BMO の XRD パターンと比較した。

40

【 0 0 9 0 】

Birnessite は Q. Feng 等の方法に即して作製した (Birnessite : Q. feng, et al., *Ceram. Soc. Jpn.*, 105, 564 (1997))。即ち、0.3 mol/L の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 100 mL を激しく攪拌しつつ、そこに 3% の H_2O_2 と 0.6 mol/L の NaOH の混合溶液 200 mL をできるだけ素早く加えた。10 min 攪拌後、母液と共に 60 °C で 1 日間熟成させ、その後、濾過、水洗、乾燥させた。

【 0 0 9 1 】

Todorokite は X. J. Yang 等の方法に即して作製した (X. J. Yang, et al., *Chem. Lett.*, 2000, 1192)。即ち、上記の方法で作成した Birnessite を 0.5 mol/L の MgCl_2 水溶液に加え、1 日間攪拌した。沈殿物を濾過し、再度 MgCl_2 水溶液に加え、150 °C で 2 日間水熱処理

50

を行った。その後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥させた。

【0092】

Birnessite及びTodorokiteとBMOのXRDパターンと比較すると、本実施例のBMOは $d = 9.6$ 、 4.8 に回折線が確認された。これは、層状やトンネル状構造の(001)及び(002)面に対応している。また、 $d = 2.5$ 、 1.4 の回折線は MnO_6 八面体シートの面内の回折線である(201)、(111)面及び(021)、(311)面を示していることから、BMOは確かに MnO_6 八面体のシート構造を有することが明らかとなった。しかし、層間やトンネル間に入るイオン種やその量によって(001)面及び(002)面の回折線の位置はシフトするため、XRDでは MnO_6 八面体シートが層状に連なっているかトンネル状を形作っているかは判断できなかった。

【0093】

BMOのナノシート部分の拡大像とEDパターンを図4右側の挿入図に示す。EDパターンには $d = 2.5$ 、 1.4 の回折線のみが確認された。これらは、面内を示す(201)、(111)面及び(021)、(311)面の回折線を示しており、(001)や(002)回折線は確認されなかった。これは、BMOナノシートは MnO_6 八面体シートに対応しており、面内がab面であり面直方向に MnO_6 八面体シートが層として連なっていることを示している。もし、BMOがトンネル状構造であれば、電子回折パターンにはトンネル構造に起因する(h00)面が現れるが、それが現れていないということは大部分の MnO_6 八面体シートが電子線の入射方向に沿って層状に連なっていることを意味している。つまり、本実施例のBMOは大部分がBirnessite様の層状構造を有することが明らかとなった。

【0094】

しかしながら、XRDで確認された(001)、(002)の回折線は非常にブロードであるため、実際にはトンネル状構造も混ざっていると考えられる。また、BMOナノシート上に確認された格子縞から、結晶のドメインサイズを計測したところ、 3.8 ± 1.5 nm ($N = 40$)であった。これは MnO_6 八面体シートのab面内の結晶子のサイズを反映しており、前述したBMOナノシートの厚さ(1.6 nm)はc軸方向の結晶の厚さを反映していると考えられる。

【0095】

以上の結果から、本実施例で得られたBMOは以下の特徴を有することが明らかとなった。

- (I) BMOは、直径 $1.5 \mu\text{m}$ 程度の口穴が2つ開いた直径 $7.09 \mu\text{m}$ 程度の中空球形粒子が多数凝集したものである。
- (II) 球形粒子の基本単位は厚さ1.6 nmのBMOナノシートであり、皺の入ったシートが複数枚複雑に絡みあっている。
- (III) BMOナノシートは、幅3.8 nm程度、厚さ1.6 nm程度の結晶粒子が基本単位となり、それらが二次元的にランダムに繋がって構成されている。
- (IV) 結晶粒子は MnO_6 八面体シートを基本単位とした層状構造を有し、 MnO_6 八面体シートのab面がBMOナノシートの面内に対応し、面直方向に沿って MnO_6 八面体シートが積層した構造をとっている。

【0096】

比較例1(特開平10-128113号公報の実施例1の1/1000のスケール)

過マンガン酸カリウム2.486 mmolを水2.4 mlに溶解し、過マンガン酸カリウム水溶液を調製した。一方、硫酸マンガン1.657 mmolと硫酸5.427 mmolを水1.04 mlに溶解し、硫酸マンガン水溶液を調製した。55 に加熱した前記過マンガン酸カリウム水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、温水浴に浸して55 に加熱したT字管(合流混合器)の左右の開口部から、それぞれ5分30秒かけて連続的に供給し、反応混合液(反応生成スラリー)を残りの開口部から流出させた。

【0097】

流出した反応生成スラリーを20 mLのピーカーに入れ、攪拌しながら90 で1時間熟成した。熟成後、濾過、洗浄し、ケーキを得た。ケーキを110 で20時間乾燥して二酸化マンガン触媒を得た。

【0098】

この合成によって得られた前記酸化マンガン(比表面積 $75 \text{ m}^2/\text{g}$)を使用し、全く同じ条件で前記表2のシクロヘキサンの臭素化反応を行った。プロモシクロヘキサンの収率は27%であった。

【0099】

比較例2(特開平10-128113号公報の比較例1の1/1000のスケール)

過マンガン酸カリウム2.2 mmolを水2.2 mlに溶解して、過マンガン酸カリウム水溶液を調製し、55 に加熱した。一方、硫酸マンガン3.3 mmolと硫酸3.3 mmolを水1.3 mlに溶解して、硫酸マンガン水溶液を調製し、55 に加熱した。前記過マンガン酸カリウム水溶液中に、攪拌しながら、前記硫酸マンガン水溶液を速やかに注加した。なお、硫酸マンガン水溶液注加時に発熱が見られた。得られた反応生成スラリーを、攪拌しながら90 で熟成

10

【0100】

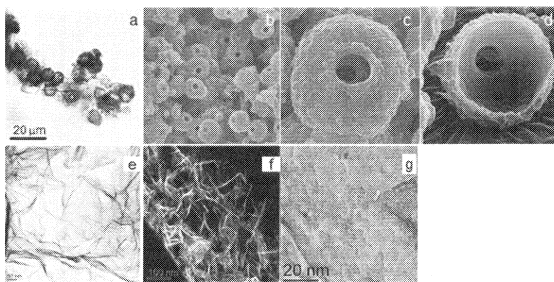
この合成によって得られた前記酸化マンガン(比表面積 $115 \text{ m}^2/\text{g}$)を使用し、全く同じ条件で前記表2のシクロヘキサンの臭素化反応を行った。プロモシクロヘキサンの収率は27%であった。

【0101】

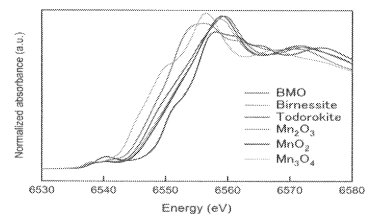
これらの比較実験の結果から、本発明の多孔質マンガン酸化物は従来公知の合成酸化マンガンに比べて顕著に臭素化反応活性が高いことがわかる。また、比表面積は反応に大きな影響を与えないことがわかる。

20

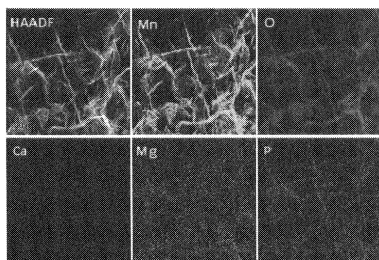
【図1】



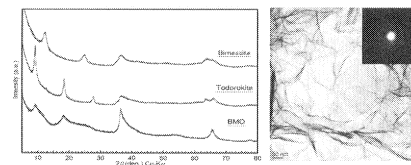
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	19/075 (2006.01)	C 0 7 C	17/10
C 0 7 C	23/10 (2006.01)	C 0 7 C	19/075
C 0 7 C	23/16 (2006.01)	C 0 7 C	23/10
C 0 7 C	17/14 (2006.01)	C 0 7 C	23/16
C 0 7 C	17/12 (2006.01)	C 0 7 C	17/14
C 0 7 C	22/04 (2006.01)	C 0 7 C	17/12
C 0 7 C	25/02 (2006.01)	C 0 7 C	22/04
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 C	25/02
C 1 2 P	3/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0
		C 1 2 P	3/00 Z

(72)発明者 高田 潤
 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 延平 修一

(56)参考文献 特開平06-277510(JP,A)
 特開平08-208220(JP,A)
 特開昭59-190933(JP,A)
 SPIRO THOMAS G. ET AL., Bacteriogenic Manganese Oxides, ACC CHEM RES, 2010年 1月
 , vol. 43, no. 1, p. 2 - 9
 MIYATA NAOYUKI ET AL., Microbial Manganese Oxide Formation and Interaction with Toxic
 Metal Ions, J BIOSCI BIOENG, 2007年, vol. 104, no. 1, p. 1 - 8
 MIYATA NAOYUKI ET AL., Procuciton of Biogenic Manganese Oxides by Repeated-Batch Cultu
 res of Laboratory Microcosms, J BIOSCI BIOENG, 2007年, vol. 103, no. 5, p. 432 - 4
 39
 森田惇也 ほか, 酸化マンガン触媒を用いる炭化水素の官能基化, 第106回触媒討論会 討論会A
 予稿集, 2010年 9月15日, p. 284

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

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)