寸

(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
2013 年6月6日 (06.06.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/081034 A1

(51) 国際特許分類：
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 17/12 (2006.01)
C07C 25/02 (2006.01)
C07C 25/13 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2012/080866

(22) 国際出願日： 2012 年 11 月 29 日 (29.11.2012)

(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 2011-263954 2011 年 12 月 1 日 (01.12.2011) JP

(71) 出願人：国立大学法人岡山大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).

(72) 発明者：仁科 勇太 (NISHINA, Yuta); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内 Okayama (JP). 高見 佳志 (TAKAMI, Keishi); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内 Okayama (JP).

(74) 代理人：中務 茂樹 (NAKATSUKASA, Shigeki); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号 グロース第2ビル せとうち国際特許事務所 Okayama (JP).

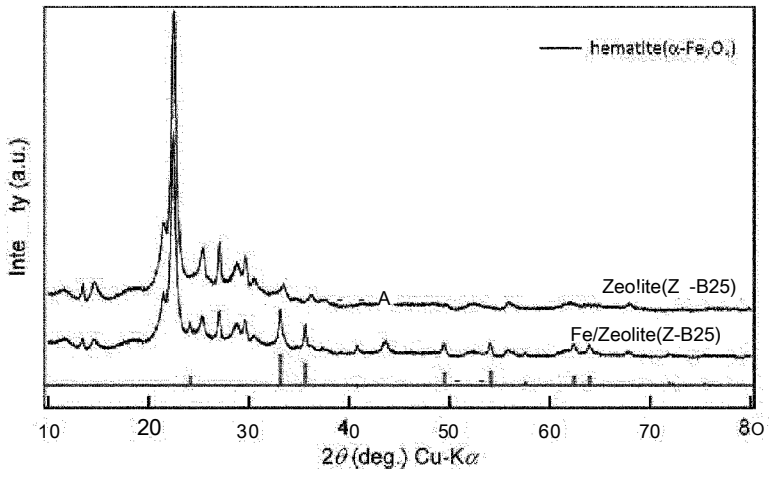
(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HALOGENATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称：ハロゲン化触媒及びその製造方法



(57) Abstract: A halogenation catalyst for halogenating an aromatic ring, which is characterized by being obtained by having iron oxide or zinc oxide supported by a carrier that is formed of a complex oxide that contains silicon and aluminum. In this connection, it is preferable that the halogenation catalyst is a bromination catalyst for brominating an aromatic ring. It is also preferable that 0.1-10 mmol of elemental iron or elemental zinc is contained per 1 g of the complex oxide. It is also preferable that the ratio of the silicon atoms to the aluminum atoms in the complex oxide, namely Si/Al is 1-1,000. Consequently, a halide is able to be obtained with a high yield.

(57) 要約：

[続葉有]

WO 2013/081034 A1

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

ケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化鉄又は酸化亜鉛が担持されてなることを特徴とする芳香環をハロゲン化するためのハロゲン化触媒である。このとき、前記ハロゲン化触媒が芳香環を臭素化するための臭素化触媒であることが好ましい。前記複合酸化物1gに対して0.1~10mmolの鉄元素又は亜鉛元素を含有することも好ましい。前記複合酸化物のケィ素原子とアルミニゥム原子との比 (Si／Al) が、1~1000であることも好ましい。これによつて、ハロゲン化合物を高収率で得ることが可能となる。

明　細　書

発明の名称　:ハロゲン化触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香環をハロゲン化するためのハロゲン化触媒及びその製造方法に関する。また、本発明は、ハロゲン化触媒を用いてハロゲン化合物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、有機化学工業の分野において、ハロゲン化合物は重要な中間体あるいは最終生成物となっており、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。例えば、最も単純な芳香族化合物であるベンゼンの臭素化反応は、これまで数多く報告されている。

[0003] 非特許文献1には、酸化水銀及び硫酸の存在下で、ベンゼンと臭素とを反応させプロモベンゼンを合成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、化学量論量以上の酸化水銀を加える必要があった。また、この方法は、酸性条件下で反応を行うため反応後に中和工程が必要になるという問題もあった。

[0004] 特許文献1には、ラウリル硫酸ナトリウムを触媒として、ベンゼンと臭素とを反応させプロモベンゼンを合成する方法が記載されている。しかしながら、この方法は、反応時間が長いうえに、硫酸水溶液を溶媒としているため反応後に中和工程が必要になるという問題があつた。

[0005] 非特許文献2には、臭化アルミニウムを触媒として、ベンゼンと臭素とを反応させ１，２，４，5—テトラプロモベンゼンを合成する方法が記載されている。また、特許文献2には、鉄粉を触媒として、１，4—ジフルオロベンゼンと臭素とを反応させ2_プロモー１，4—ジフルオロベンゼンを合成する方法が記載されている。しかしながら、これらの触媒は反応溶液中に均—状態で溶解しているため、反応後に生成物と分離するのが困難であり、触媒が再利用できないという問題があつた。

[0006] 非特許文献3には、ゼオライトの存在下で、ベンゼンと臭素とを反応させプロモベンゼンを合成する方法が記載されている。しかしながら、この合成法は、プロモベンゼン及び臭素の量に対して過剰重量のゼオライトが必要であるという問題があった。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1:上 Org. Chem. 1988, 53, 1799-1 800

非特許文献2:Russ ian Journa l of Organ ic Chem ist ry, 2008, 44(9), 1323-1326

非特許文献3:上 Chem. Soc., Perk in Trans. 1, 2000, 2745-2752

特許文献

[0008] 特許文献1:ＵＳ２００５／０１３７４３１ Ａ１

特許文献2:特開平７―２８５８９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、ハロゲン化合物を高収率で得ることが可能で、かつ回収容易である、芳香環をハロゲン化するためのハロゲン化触媒を提供することを目的とするものである。また、そのようなハロゲン化触媒の製造方法を提供することを目的とする。さらには、そのようなハロゲン化触媒を用いてハロゲン化合物を製造する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

[001 0] 上記課題は、ケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化鉄又は酸化亜鉛が担持されてなることを特徴とする芳香環をハロゲン化するためのハロゲン化触媒を提供することによって解決される。このとき、前記ハロゲン化触媒が芳香環を臭素化するための臭素化触媒であることが好ましい。前記複合酸化物１ｇに対して０．１～１０ｍｍｏｌの鉄元素又は

亜鉛元素を含有することも好ましい。前記複合酸化物からなる担体に酸化鉄が担持されてなることも好ましい。

[001 1] 前記複合酸化物のケィ素原子とアルミニウム原子との比 (Ｓｉ/ Ａｌ) が、１~ １０００であることも好ましい。前記複合酸化物が、ゼオライトであることも好ましい。

[001 2] また、上記課題は、上記ハロゲン化触媒の製造方法であって ;ケィ素及びアルミニゥムを含有する複合酸化物と、鉄塩又は亜鉛塩を溶媒中で混合する第１工程と、前記第１工程で得られた混合物から溶媒を除去する第２工程と、前記第２工程で溶媒が除去された混合物を酸化可能雰囲気下で加熱する第３工程とを備えることを特徴とするハロゲン化触媒の製造方法を提供することによっても解決される。

[001 3] さらに、上記課題は、上記ハロゲン化触媒を用いたハロゲン化合物の製造方法であって ;芳香環を有する化合物とハロゲンとを前記ハロゲン化触媒存在下で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を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0014] 本発明のハロゲン化触媒によれば、ハロゲン化合物を高収率で得ることが可能となる。また、本発明のハロゲン化触媒は、反応系から分離しやすく回収が容易である。本発明の製造方法によれば、このようなハロゲン化触媒が簡便に得られる。本発明のハロゲン化触媒を用いれば、ハロゲン化合物を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[001 5] [図1]酸化鉄が担持されたＮａ＿βゼオライト及びＮａ＿βゼオライトの粉末Ｘ線回折法による分析結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[001 6] 本発明のハロゲン化触媒は、芳香環をハロゲン化するための触媒であり、ケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化鉄又は酸化亜鉛が担持されているものである。本発明のハロゲン化触媒を用いて芳香

環をハロゲン化すると、反応系がいわゆる不均一系となり、反応系からの触媒の分離回収が容易になる。

[001 7] ここで本発明で用いられる複合酸化物は、少なくとも、ケィ素 (Ｓｉ)、アルミニウム (ＡＩ)、酸素 (0) を含有するものである。具体的にはケィ素の酸化物とアルミニウムの酸化物とを含み、少なくとも一部のケィ素原子とアルミニウム原子とが酸素を介し化学的に結合されてなる複合酸化物である。

[001 8] 本発明において、複合酸化物のケィ素原子とアルミニウム原子との比 (Ｓｉ/ ＡＩ) が、1~ １０００であることが好適であり、2~ ５００であることがより好適であり、5~ ３００がさらに好適である。本発明で用いられる具体的な複合酸化物としては、好適にはゼオライト、シリカアルミナ、アルミノシリケートを挙げることができ、より好適にはゼオライトである。

[001 9] また、複合酸化物１ｇに対して０．1~ １０ｍｍｏｌの鉄元素又は亜鉛元素を含有することが好適である。複合酸化物１ｇに対する鉄元素又は亜鉛元素の含有量が０．１ｍｍｏｌ未満であるとハロゲン化反応の反応性が低下するおそれがあり、より好適には０．２ｍｍｏｌ以上であり、さらに好適には０．５ｍｍｏｌ以上である。一方、複合酸化物１ｇに対する鉄元素又は亜鉛元素の含有量が１Ｏｍｍｏｌを超えると製造コストが上昇するおそれがあり、より好適には８ｍｍｏｌ以下であり、さらに好適には５ｍｍｏｌ以下である。本発明において、鉄元素及び亜鉛元素はケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化物の状態で担持されている。

[0020] ハロゲン化合物を高収率で得る観点から、ケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化鉄が担持されてなることが好適である。このとき、担体に担持されている酸化鉄がヘマタイトであることが好ましい。

[0021] 本発明のハロゲン化触媒の好適な製造方法は、ケィ素及びアルミニウムを含有する複合酸化物と、鉄塩又は亜鉛塩を溶媒中で混合する第１工程と、該第１工程で得られた混合物から溶媒を除去する第２工程と、該第２工程で溶

媒が除去された混合物を酸化可能雰囲気下で加熱する第3工程とを備えるものである。

[0022] 第1工程で用いられる鉄塩又は亜鉛塩は、加熱することにより酸化物となる金属塩であれば特に限定されない。当該金属塩としては、例えば安価で入手容易な塩化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄、鉄アセチルアセトナート、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートなどを例示することができる。第1工程で用いられる溶媒は、上記金属塩が溶解し、容易に留去させることのできるものであればよく、例えばアルコールなどの極性有機溶媒や水を例示することができる。中でも炭素数が3以下のアルコール、特にメタノールが好適である。また、第1工程における混合操作は特に限定されない。上記金属塩の溶液に複合酸化物を加えて混合してもよいし、複合酸化物及び溶媒の混合物に上記金属塩を加えて溶解させてもよい。

[0023] 第2工程において溶媒を除去する方法は、特に限定されず、減圧、加熱等の方法を採用することができる。

[0024] 第3工程において、溶媒が除去された混合物を酸化可能雰囲気下で加熱する。ここでいう酸化可能雰囲気下とは、加熱することによって、上記混合物に含まれる金属塩が酸化することが可能な雰囲気のことである。したがって、加熱する際の雰囲気が酸素を含有する雰囲気であればよく、大気中で加熱するのが簡便であり好ましい。加熱温度は、１５０～５００℃であることが好ましい。加熱時間は加熱温度との関係で設定されるが、上記混合物に含まれる金属塩が酸化物になるように適宜設定すればよい。また、加熱方法は、特に限定はされず、オーブン中で加熱する方法やヒーターを用いて加熱する方法などが例示される。

[0025] 本発明のハロゲン化触媒を用いて、芳香環を有する化合物とハロゲンとを反応させハロゲン化合物を製造することができる。本発明のハロゲン化触媒を用いると芳香族求電子置換反応により芳香環上の水素原子がハロゲン原子に置換される。そして、収率良くハロゲン化合物を得ることができる。

[0026] ここで、芳香環を有する化合物とは、芳香環を有し芳香環の炭素原子に結

合している原子の少なくとも１つが水素原子であるものであればよい。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニルなどが例示される。また、チオフェン環、ピロール環、フラン環などの五員複素芳香環、ピリジン環、ピリミジン環などの六員複素芳香環であっても構わない。また、これらの芳香環が縮合した化合物であっても構わない。これらの芳香環に導入される置換基は、ハロゲン、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基などが例示される。当該置換基は複数導入されても構わない。

[0027] ハロゲン化合物を製造するときの反応温度は、通常、室温～１５０℃であり、反応時間は反応温度との関係で適宜設定される。ハロゲン化合物を製造するとき、原料の芳香環を有する化合物とハロゲンとのｍｏｌ比は特に限定されない。当量であっても構わないし、一方が過剰量であっても構わない。ハロゲン化触媒の量も特に限定されない。原料１ｍｏｌに対するハロゲン化触媒の使用量は、鉄元素又は亜鉛元素のｍｏｌ数として、０．５ｍｏｌ以下であることが好適あり、０．１ｍｏｌ以下であることがより好適である。また、原料１ｍｏｌに対するハロゲン化触媒の使用量は、鉄元素又は亜鉛元素のｍｏｌ数として、通常、０．００１ｍｏｌ以上である。

[0028] 本発明において、上記ハロゲン化触媒が芳香環を臭素化するための臭素化触媒であることが好適である。本発明における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、ヨウ素を挙げることができる。中でも本発明のハロゲン化触媒を臭素化反応に用いると効率良く反応が進行する。

[0029] また、本発明の好適な実施形態は、反応終了後に反応系からハロゲン化触媒を分離することである。より好適には、分離したハロゲン化触媒を再使用することである。本発明のハロゲン化触媒は、いわゆる不均一系触媒であるため、ハロゲン化反応の終了後、遠心分離やろ過などの簡易な方法でハロゲン化触媒を分離することができる。このとき、反応系から分離されたハロゲン化触媒は、加熱してから再使用することが好ましい。加熱条件としてはハロゲン化触媒の製造方法における上記第3工程と同じ条件が好適に採用され

る。このように、本発明のハロゲン化触媒を分離して再使用した場合にもハロゲン化合物を高収率で得ることができる。したがって本発明のハロゲン化触媒は、環境面、コスト面からも優れている。

実施例

[0030] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

[0031] 実施例1(担体に担持させる金属種の検討)

実施例1は、担体に担持させる金属種を変えた場合のハロゲン化反応の反応性を検討した例である。具体的には、担体に鉄、亜鉛、マンガン、銅、クロム、コバルトをそれぞれ担持させたハロゲン化触媒を調製し、それら触媒を用いた臭素化反応及び塩素化反応の反応性について検討した。また、反応例1－1で用いたハロゲン化触媒については粉末X線回折法による分析を行った。

[0032] [ハロゲン化触媒の調製]

金属塩として塩化鉄(ΠI)六水和物($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)0.27g(1mmol)を10mlのメタノールに溶かした。得られた溶液に、担体としてゼオライトを1g入れ、室温にて1時間撹拌した。その後、エバポレーターを用いてメタノールを留去し、電気炉を用いて大気中、300℃で1時間加熱し、反応例1_1に用いるハロゲン化触媒を得た。また、表1に示すように、反応例1_2では金属塩として塩化亜鉛($ZnCl_2$)0.14g(1mmol)を用い、反応例1_3では金属塩として塩化マンガン(Π)四水和物($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)0.20g(1mmol)を用い、反応例1－4では金属塩として塩化銅(II)($CuCl_2$)0.13g(1mmol)を用い、反応例1_5では金属塩として塩化クロム(ΠI)六水和物($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)0.27g(1mmol)を用い、反応例1_6では金属塩として塩化コバルト(II)六水和物($CoCl_2.6H_2O$)0.24g(1mmol)を用いてそれぞれハロゲン化触媒を得た。ゼオライトはNa_βゼオライト(触媒学会参照触媒「JRC-Z-B25」、SiO_2/Al_2O_3=25/1)を用いた。

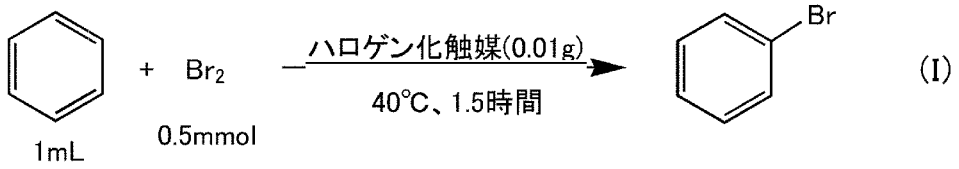
[0033] [粉末Ｘ線回折法による分析]

Ｘ線回折装置を用いて、Ｃｕ＿Ｋα線による粉末Ｘ線回折法により、上記Ｎａ＿βゼオライト及び反応例１－１に用いるハロゲン化触媒について分析を行った。その結果を図１に示す。図１に示すように、反応例１＿１に用いるハロゲン化触媒においては、ヘマタイト由来のピークが観察され、当該ハロゲン化触媒はヘマタイト（Fe_2O_3）を含むことがわかった。Ｘ線回折装置は、株式会社リガク社製のＲＩＮＴ―２０００を用いた。

[0034] 反応例１＿１～８（臭素化反応）

アルゴン雰囲気下（1atm）で、ジクロロメタンを溶媒として表１に示したハロゲン化触媒（0．０１ｇ）、ベンゼン（１ｍＬ）及び臭素（0．０８ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を試験管に加え、４０℃で１．５時間加熱撹拌した。その後、反応混合物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。有機相をガスクロマトグラフィーで分析し、プロモベンゼンの収率を求めた。反応例１＿８で用いたヘマタイトは和光純薬工業株式会社製の酸化鉄（ＩＩＩ）である。結果を表１に示す。反応式は下記式（Ｉ）の通りである。

[0035] [化1]



(I)

[0036]

[表1]

反応例	ハロゲン化触媒	収率 (%)[a)]
1−1	Fe/Zeolite(Z-B25)	94
1-2	Zn/Zeolite(Z- B25)	77
1-3	Mn/Zeolite(Z-B25)	30
1-4	Cu/Zeolite(Z-B25)	28
1-5	Cr/Zeolite(Z-B25)	16
1-6	Co/Zeolite(Z-B25)	16
1-7	Zeolite(Z- B25)	36
1-8	Fe_2O_3	2

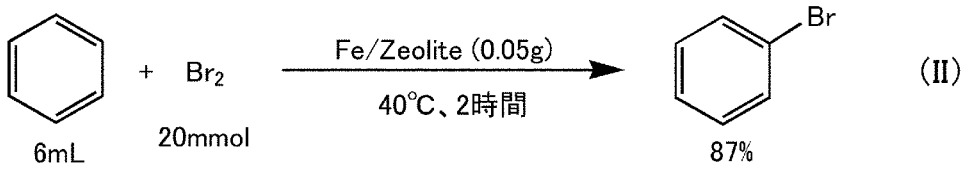
a): GC収率

[0037] 表1に示すように、ゼオライト担体に担持させる金属種として鉄を用いた場合には、ベンゼンの臭素化反応が、ほぼ定量的に進行した (反応例1_1)。また、ゼオライト担体に担持させる金属種として亜鉛 (反応例1—2)を用いた場合も高収率でプロモベンゼンを得ることができた。一方、ゼオライト担体に担持させる金属種としてマンガン (反応例1—3)、銅 (反応例1—4)、クロム (反応例1—5)、コバルト (反応例1—6)を用いた場合の収率は低かった。また、ベンゼンの臭素化反応の触媒として単にゼオライトを用いた場合も収率は低かった (反応例1_7)。ベンゼンの臭素化反応の触媒として単に酸化鉄 (ヘマタイト)を用いた場合には、臭素化反応はほとんど進行しなかつた (反応例1_8)。

[0038] 反応例1－9 (臭素化反応)

アルゴン雰囲気下 (1atm)で、反応例1－1のハロゲン化触媒 (0.05g)、ベンゼン (6mL)及び臭素 (3.2g、20mmol)を50mLのナスフラスコに加え、当該ナスフラスコの上部にアルゴンを入れた風船を付けた。40℃で2時間加熱撹拌した後、反応混合物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。有機相をガスクロマトグラフィーで分析し、プロモベンゼンの収率を求めた。プロモベンゼンの収率は87%であった。反応式は下記式 (Π)の通りである。

[0039] [化2]

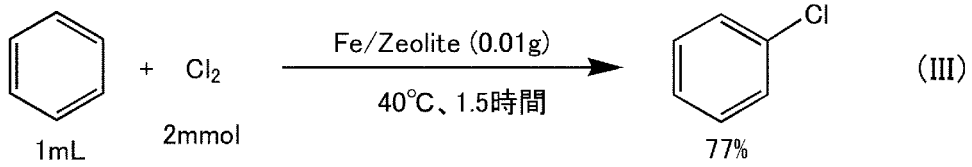


(II)

[0040] 反応例１－１０（塩素化反応）

反応例１_１のハロゲン化触媒（０．０１ｇ）及びベンゼン（１ｍＬ）を試験管に入れ、当該試験管内の空気を塩素で置換して密閉し塩素雰囲気下（１ａｔｍ）にした。このとき試験管に加えた塩素は２ｍｍｏｌであった。４０℃で１．５時間加熱撹拌した後、反応混合物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。有機相をガスクロマトグラフィーで分析し、クロロベンゼンの収率を求めた。クロロベンゼンの収率は７７％であった。反応式は下記式（ＩＩＩ）の通りである。

[0041] [化3]



(III)

[0042] 実施例２（担体の検討）

実施例２は、担体を変えた場合のハロゲン化反応の反応性を検討した例である。具体的には、担体を表２に示すように変更した以外は反応例１－１のハロゲン化触媒を調製したときと同じ方法でハロゲン化触媒を調製し、臭素化反応の反応性を検討した。ここで、反応例２_１では、反応例１－１のハロゲン化触媒、すなわちゼオライト担体に酸化鉄が担持されなるハロゲン化触媒を用いた。反応例２—２で用いたアルミノシリケートは「ＭＣＭ_４１」（SiO_2/Al_2O_3＝７４／１）であり、反応例２—３で用いたシリカアルミナは触媒学会参照触媒「ＪＲＣ_ＳＡＬ_３」（SiO_2/Al_2O_3＝８７／１３）である。また、反応例２_４では複合酸化物ではない担体として酸化アルミニウムを用いてハロゲン化触媒を調製した例であり、反応例２-５では複合酸化物ではない担体として二酸化ケイ素を用いた例である。

[0043] これらのハロゲン化触媒を用いてベンゼンの臭素化反応を行った。その方法は、実施例１の臭素化反応において、反応時間を２時間にした以外は実施例１の反応例１－１と同様である。結果を表２に示す。

[0044] [表2]

反応例	ハロゲン化触媒	収率 (%) a)
2-1	Fe/Zeolite(Z- B25)	100
2-2	Fe/aluminosilicate(MCM-41)	100
2-3	Fe/silica alumina(SAL~3)	96
2-4	Fe/Al_2O_3	69
2-5	Fe/SiO_2	1

a): GC収率

[0045] 表２に示すように、酸化鉄を担持させる担体としてゼオライトを用いた場合には、ベンゼンの臭素化反応が定量的に進行した（反応例２＿１）。また、アルミノシリケートを担体として用いた場合でもベンゼンの臭素化反応が定量的に進行した（反応例２—２）。さらに、シリカアルミナを担体として用いた場合も、ベンゼンの臭素化反応が、ほぼ定量的に進行した（反応例２-３）。一方、酸化アルミニウムを担体として用いた場合の収率は７０％程度であり（反応例２—４）、二酸化ケイ素を担体として用いた場合には、臭素化反応はほとんど進行しなかった（反応例２＿５）。

[0046] 実施例３（再使用可能性の検討）

実施例３は、反応系からハロゲン化触媒を分離して再使用することが可能かどうかについて検討した例である。

[0047] まず、反応例１－１のハロゲン化触媒、すなわちゼオライト担体に酸化鉄が担持されなるハロゲン化触媒を用いてベンゼンの臭素化反応を行った。そして、反応後に反応溶液をメンブレンフィルターでろ過してハロゲン化触媒を回収し、極少量のヘキサンで洗浄してから電気炉を用いて大気中、３００℃で１時間加熱した。こうして回収されたハロゲン化触媒を次の反応に再使用した。この操作を繰り返し行った場合の臭素化反応の反応性を検討した。

臭素化反応の条件は、ベンゼンを3 mL及び臭素を0．24 g（1．5 mmol）にして反応時間を2時間にした以外は実施例1の反応例1_1と同じである。結果を表3に示す。

[0048] [表3]

反応例	サイクル	収率 (%)[a]
3-1	1回目	100
3-2	2回目	100
3-3	3回目	100
3-4	4回目	100

[a]: GC収率

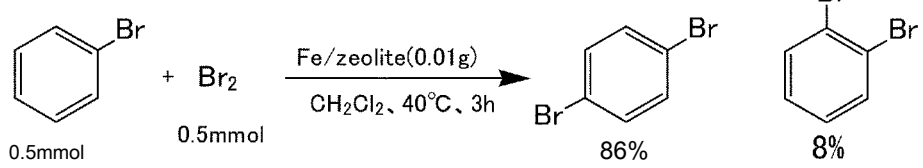
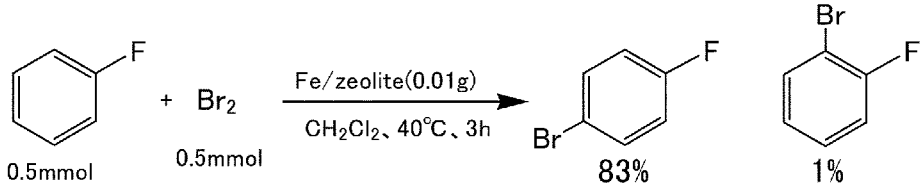
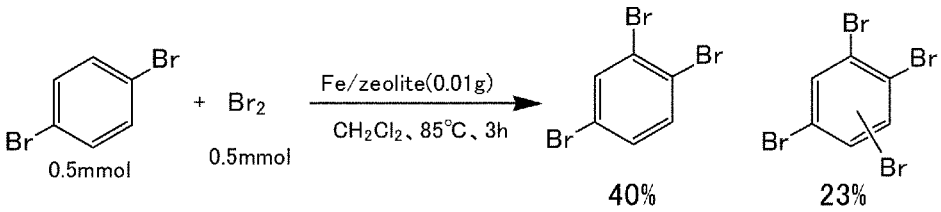
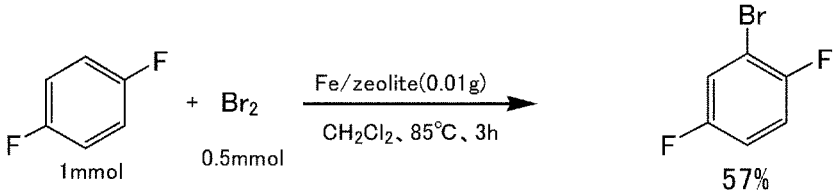
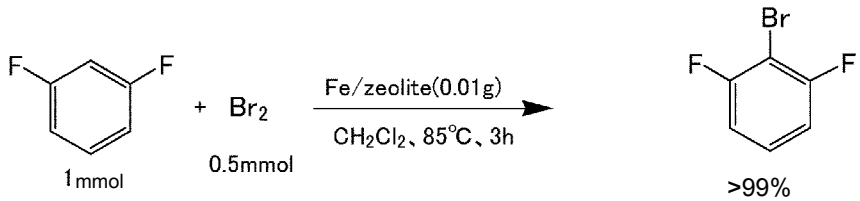
[0049] 表3に示すように、4回繰り返し使用しても臭素化反応は進行しプロモベンゼンを得ることができ、しかも反応が定量的に進行した。これにより、反応系からハロゲン化触媒を回収して再使用することが可能であることが確認された。

[0050] 実施例4 (反応基質の検討)

実施例4は、反応基質を変えた場合の臭素化反応の反応性を検討した例である。具体的には、反応例1_1で用いたハロゲン化触媒、すなわちゼオライト担体に酸化鉄が担持されなるハロゲン化触媒を用いて、表4に示す反応基質を用いて臭素化反応を行った。臭素化反応の条件は、表4に示す通りである。

[0051]

[表4]

反応例		収率 (%)[a)]
4-1		
4-2		
4-3		
4-4		
4-5		

a):GG収率

[0052] 表4に示す条件でプロモベンゼンの臭素化反応を行った結果、プロモベンゼンは高収率で臭素化されP_及びo—ジプロモベンゼンが得られた（反応例4—1）。また、フルオロベンゼンの臭素化反応を行った結果、高収率かつ高選択的にP_臭素化反応が進行した（反応例4_2）。表4に示す条件で1，4—ジプロモベンゼンの臭素化反応を行うと、モノ及びジ臭素化反応が進行した（反応例4_3）。また、一般的に、フッ素置換ベンゼンの臭素

化反応性は臭素置換ベンゼンに比べて低いことが知られているが、反応例1-1のハロゲン化触媒を用いて臭素化反応を行うとフッ素置換ベンゼンでも反応が進行し、収率も悪くはなかった (反応例4_4、4_5)。

請求の範囲

[請求項1] ケィ素及びアルミ二ウムを含有する複合酸化物からなる担体に酸化鉄又は酸化亜鉛が担持されてなることを特徴とする芳香環をハロゲン化するためのハロゲン化触媒。

[請求項2] 前記ハロゲン化触媒が芳香環を臭素化するための臭素化触媒である請求項１に記載のハロゲン化触媒。

[請求項3] 前記複合酸化物１ｇに対して０．１～１０ｍｍｏｌの鉄元素又は亜鉛元素を含有する請求項１又は２に記載のハロゲン化触媒。

[請求項4] 前記複合酸化物からなる担体に酸化鉄が担持されてなる請求項１～３のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

[請求項5] 前記複合酸化物のケィ素原子とアルミ二ウム原子との比 (Ｓｉ/ Ａｌ）が、１～１０００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] 前記複合酸化物が、ゼオライトである請求項１～５のいずれかに記載のハロゲン化触媒。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のハロゲン化触媒の製造方法であつて ；

ケィ素及びアルミ二ゥムを含有する複合酸化物と、鉄塩又は亜鉛塩を溶媒中で混合する第１工程と、

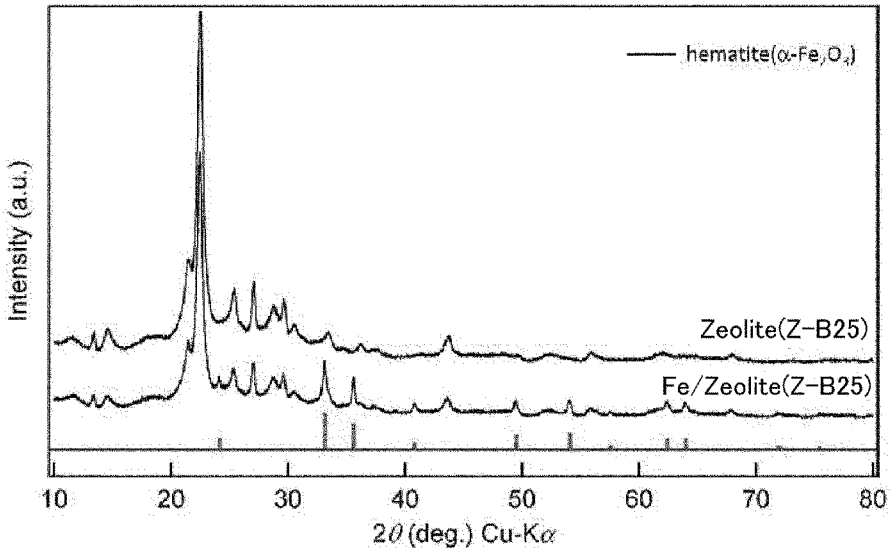
前記第１工程で得られた混合物から溶媒を除去する第２工程と、

前記第２工程で溶媒が除去された混合物を酸化可能雰囲気下で加熱する第３工程とを備えることを特徴とするハロゲン化触媒の製造方法。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載のハロゲン化触媒を用いたハロゲン化合物の製造方法であって ；

芳香環を有する化合物とハロゲンとを前記ハロゲン化触媒存在下で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。

[図1]


hematite(α-Fe2O3)
Intensity (a.u.)
Zeolite(Z-B25)
Fe/Zeolite(Z-B25)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.) Cu-Kα

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012 / 080866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/ 76 (2006.01)i, B0U23/ 745 (2006.01)i, B0U3 7/02 (2006.01)i, B0U3 7/12 (2006.01)i, CO7B 61/00{2006.01)nf C07C1 7/12 (2006.01)n, CO7C25/02 (2006.01)n, C07C25/13 (2006.01)n

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)

B01J29/76, B01J23/745, B01J37/02, B01J37/12, C07B61/00, C07C17/12, C07C25/02, C07C25/13

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

JST Plus (JDreaml l), CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. ZABICKY et al., Molecular sieves as catalysts for aromatic bromination, Zeolites, Vol. 7, No. 6, Pages 499-502 (1987), Abstract, column of 'Catalysts', column of 'Bromination of aromatic substrates', Table 1, 2	1-8
A	EP 866046 A1 (CONTRACT CHEMICALS LTD.), 19 March 1998 (19.03.1998), & GB 9705800 DO	1-8
A	JP 7-330665 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 December 1995 (19.12.1995), (Family: none)	1-8

☒ 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, exhibnion 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 tiie 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	Date of mailing of the international search report
19 December, 2012 (19.12.12)	08 January, 2013 (08.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012/ 080866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-503066 A (Eastman Kodak Co.), 19 October 1989 (19.10.1989), & US 4814525 A & EP 307457 A & WO 1988/007513 A1 & DE 3875886 A & CA 1298317 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2012/080866

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J29/76 (2006.01)i, B01J23/745 (2006.01)i, B01J37/02 (2006.01)i, B01J37/12 (2006.01)i, C07B61/00 (2006.01)n, C07C17/12 (2006.01)n, C07C25/02 (2006.01)n, C07C25/13 (2006.01)n

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))

Int.Cl. B01J29/76, B01J23/745, B01J37/02, B01J37/12, C07B61/00, C07C17/12, C07C25/02, C07C25/13

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-
日本国公開実用新案公報 1971-2
日本国実用新案登録公報 1996-
日本国登録実用新案公報 1994-2

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)

JSTPlus QDreaml I), CAplus (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	J. ZABICKY et al., Molecular sieves as catalysts for aromatic brorination, Zeolites, Vol. 7, No. 6, Pages 499-502 (1987), Abstract, 「Catalysts」欄、「Bromination of aromatic substratesj 欄、Table 1, 2	1-8
A	EP 866046 AI (CONTRACT CHEMICALS LIMITED) 1998. 03. 19, & GB 9705800 DO	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
19.12.2012	08.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4G 5077
後藤 政博
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 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
A	JP 7-330665 A (三菱化学株式会社) 1995. 12. 19, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 1-503066 A (イーストマン コダック カンパニー) 1989. 10. 19, & US 4814525 A & EP 307457 A & WO 1988/007513 A1 & DE 3875886 A & CA 1298317 A	1-8