

(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
2012 年 6 月 28 日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/086259 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/34 (2006.01) *C07C 23/16* (2006.01)
C07C 17/093 (2006.01) *C07C 25/02* (2006.01)
C07C 17/154 (2006.01) *C07D 333/28* (2006.01)
C07C 19/075 (2006.01) *C08F 8/22* (2006.01)
C07C 22/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 23/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068588

(22) 国際出願日: 2011 年 8 月 17 日(17.08.2011)

(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 2010-288035 2010 年 12 月 24 日(24.12.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 仁科 勇太(NISHINA, Yuta) [JP/JP]; 〒7008530 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 Okayama (JP). 高井 和彦(TAKAI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒7008530 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 Okayama (JP). 森田 惇也(MORITA, Junya) [JP/JP]; 〒7008530 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 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 セ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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: HALOGENATION CATALYSTS AND PROCESS FOR PREPARING HALOGEN COMPOUNDS

(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) Abstract: A halogenation catalyst that contains a transition metal oxide composite (a) represented by general formula (1): $A_xMO_{(2+0.5x)}$ [wherein A is an alkali metal, M is at least one transition metal element selected from the group consisting of chromium, manganese, cobalt, nickel and iron, and x is a number satisfying the relationship: $0 < x \leq 3$], and a halogenation catalyst that is composed of the transition metal oxide composite (a) and oxygen (b). Thus, a highly active catalyst which enables efficient progression of halogenation even under mild conditions and a catalyst which can be easily recovered after the completion of reaction and recycled to reaction can be provided.

(57) 要約: 下記一般式(1)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、若しくは前記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を特徴とする。これにより、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とともに、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が提供される。 $A_xMO_{(2+0.5x)}$ (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 $0 < x \leq 3$ の数字を示す。)



WO 2012/086259 A1

明 細 書

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

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。

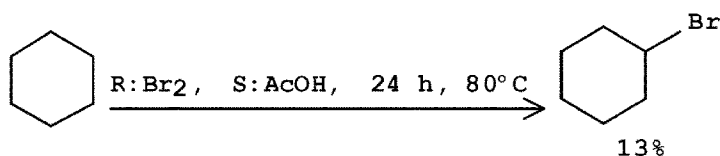
背景技術

[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。

[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。

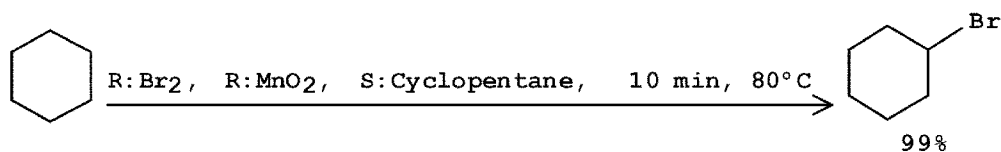
[0004] [化1]



[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H

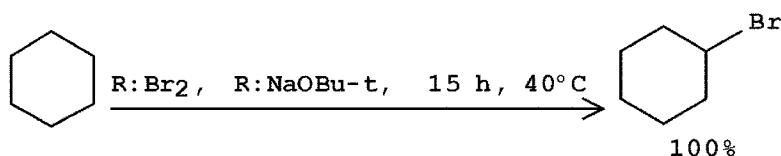
BrとMnO₂が反応し、MnO(OH)Brという不活性種を生じるためである。

[0006] [化2]



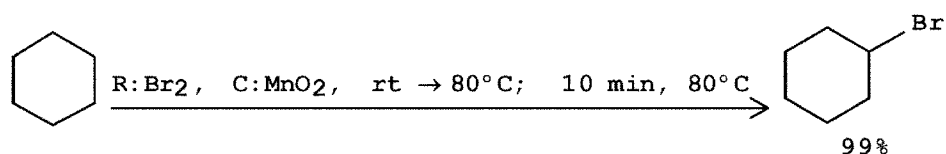
[0007] 非特許文献3には、ナトリウムブトキシドの存在下にシクロヘキサンを臭素化する方法が報告されている。この方法では、化学量論量の強塩基 (NaOBu-t) を加える必要があるとともに、反応時間が長い。

[0008] [化3]



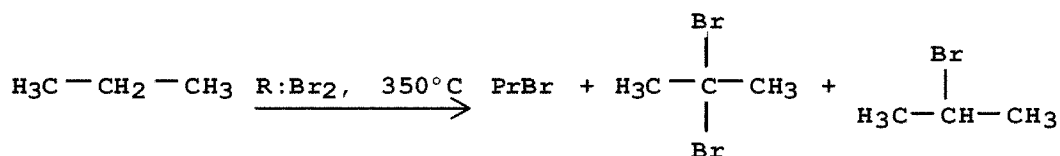
[0009] 特許文献1には、酸化マンガンの存在下に、シクロヘキサンを臭素化する方法が報告されている。この方法では、臭素に対して2倍 (200 mol%) の酸化マンガン (MnO₂) が必要である。これは、反応後に副生するHBrとMnO₂が反応し、MnO(OH)Brという不活性種を生じるためである。

[0010] [化4]



[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°Cという高温が必要である。

[0012] [化5]



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 1 4 7 7 0 8 8 号明細書

特許文献2 : 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 6 2 4 6 号明細書

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)



(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 $0 < x \leq 3$ 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。

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 $0 < x \leq 3$ 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。

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。

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 $0.7 < x \leq 3$ 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 0.01～1.0 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 0～150℃ 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 1 5. 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 ~ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 1 6. 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 ~ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 1 7. 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 ~ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 1 8. 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 ~ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

項 1 9. 酸素存在下で酸化マンガンを用いて、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。

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] ー酸化遷移金属複合体 (a) ー

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 $0 < x \leq 3$ で表されるものであり、 $0 < x \leq 2$ であるものが好ましい。とくに $0.7 < x \leq 3$ 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、 $0.7 < x \leq 2$ であるものが、さらに好ましい。

[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] 一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時間加熱攪拌した。ろ過・洗浄後、120℃で24時間乾燥し、 $A_xMO_{(2+0.5x)}$ を調製した。

[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 $0 < x \leq 3$ 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。

[0025] このとき、前記一般式(1)において、 x は $0 < x \leq 3$ で表されるものであり、 $0 < x \leq 2$ であるものが好ましい。とくに $0.7 < x \leq 3$ 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、 $0.7 < x \leq 2$ 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1000~50000モル%、好ましくは20000~40000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。

[0027] ーハロゲンー

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] ー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)ー

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。

[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。

[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。

[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 α -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] ー酸化遷移金属複合体（a）の使用量ー

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。

[0033] ー前記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ー

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] ー反応温度ー

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。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] ー光照射ー

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] ー反応溶媒ー

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。

[0037] ー反応混合物からのハロゲン化合物の分離ー

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] ー反応混合物からの触媒の分離・回収・リサイクルー

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 分間加熱撹拌した後、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]

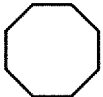
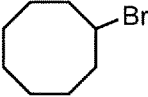
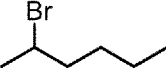
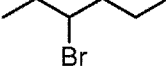
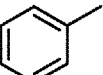
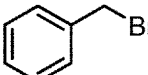
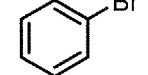
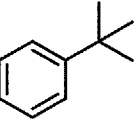
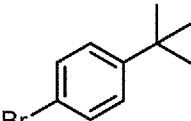
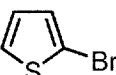
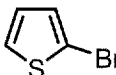
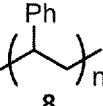
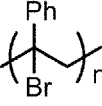
1 (2 mL) + Br₂ (0.5 mmol) $\xrightarrow[80\text{ }^{\circ}\text{C}, 10\text{ min}]{\text{O}_2\text{ (1 atm)}, \text{Li}_2\text{MnO}_3\text{ (10 mol\%)}}$ 1'	
Yield / %	
実施例1	85

[0041] 実施例 2～8、比較例 1

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。

- [0042] 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。
- [0043] 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 100°C 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。
- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046]

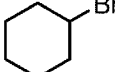
[表2]

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

[0047] 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）。

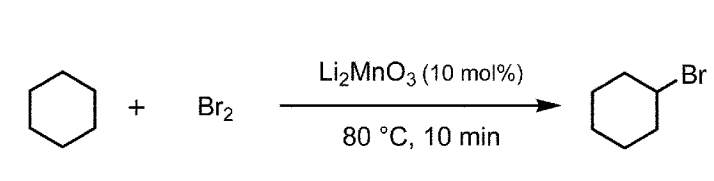
[0048] [表3]

 (8 mL) $+ \text{Br}_2$ (2 mmol) $\xrightarrow[\text{80 } ^\circ\text{C, 10 min}]{\text{O}_2 \text{ (1 atm) } \text{Li}_2\text{MnO}_3 \text{ (10 mol\%)}}$  Br						
実施例9	触媒利用回数	1	2	3	4	5
	Yield / %	83	84	85	84	82

[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。

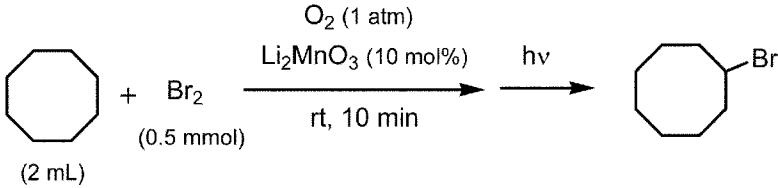
[0050] [表4]

		
	充填ガス	Yield / %
実施例10	Ar (1 atm)	70
実施例11	O ₂ (1 atm)	85

[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]

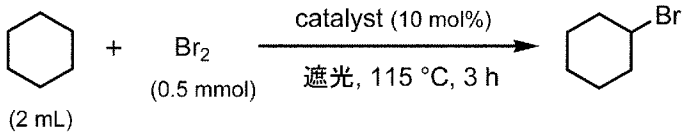
		
	光照射時間 / min	Yield / %
実施例12	30	113
実施例13	60	124

[0053] 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。

[0054] 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ン ($MnBr_2$) 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。

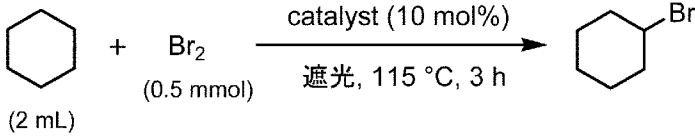
[0055] [表6]

		
	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

[0056] 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。

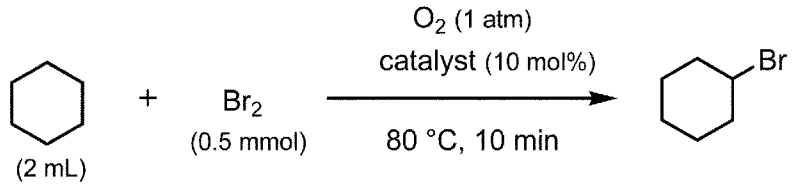
[0057] [表7]

			
	catalyst	混合比	Yield / %
実施例17	LiMnO _y	1 / 1	50
実施例18	Li ₃ MnO _y	3 / 1	51

[0058] 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]

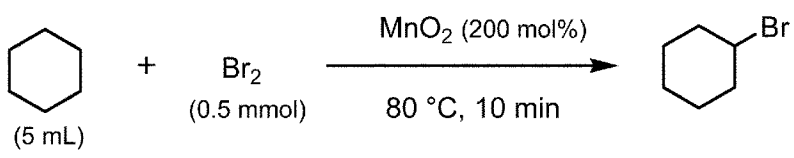
		
	catalyst	Yield / %
比較例3	MnO ₂ (和光純薬 99.5%)	74
比較例4	MnO ₂ (ナカライテスク 99%)	72

[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)。

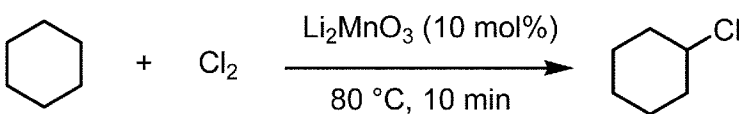
[0061] [表9]

	
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]

	
Yield / %	
実施例19	12

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 $0 < x \leq 3$ 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。

[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 $0 < x \leq 3$ 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。

[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 ≤ 3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0.01～1.0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 ～ 1 4 のいずれかに記載のハロゲン化合物の製造方法。

[請求項19] 酸素存在下で酸化マンガンを用いて、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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/34(2006.01)i, C07C17/093(2006.01)i, C07C17/154(2006.01)i,
C07C19/075(2006.01)i, C07C22/04(2006.01)i, C07C23/10(2006.01)i,
C07C23/16(2006.01)i, C07C25/02(2006.01)i, C07D333/28(2006.01)i,
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)

B01J23/34, C07C17/093, C07C17/154, C07C19/075, C07C22/04, C07C23/10,
C07C23/16, C07C25/02, C07D333/28, C08F8/22, C07B61/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jun'ya MORITA et al., "Sanka Manganese Shokubai o Mochiiru Tanka Suiso no Kannokika", Dai 106 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 15 September 2010 (15.09.2010), page 284	1-18
X	JP 06-277510 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October 1994 (04.10.1994), claims; paragraphs [0018] to [0023]; examples 2, 4, 6, 7 (Family: none)	1, 4, 5
X A	JP 64-003173 B2 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 January 1989 (19.01.1989), examples 1, 32, 37 (Family: none)	19 1-18



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
20 October, 2011 (20.10.11)

Date of mailing of the international search report
08 November, 2011 (08.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068588

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 06-340560 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December 1994 (13.12.1994), (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068588

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C08F8/22(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068588

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the following document 1, which is cited in this international search report, discloses a halogenating catalyst composed of Li_2MnO_3 , the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the following document 1 and does not have a special technical feature.

The inventions in claims 1-18 are relevant to a main invention group.

Document 1: Jun'ya MORITA et al., "Sanka Manganese Shokubai o Mochiiru Tanka Suiso no Kannokika", Dai 106 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 15 September 2010 (15.09.2010), page 284

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/34(2006.01)i, C07C17/093(2006.01)i, C07C17/154(2006.01)i, C07C19/075(2006.01)i, C07C22/04(2006.01)i, C07C23/10(2006.01)i, C07C23/16(2006.01)i, C07C25/02(2006.01)i, C07D333/28(2006.01)i, C08F8/22(2006.01)i, C07B61/00(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 (I P C))

Int.Cl. B01J23/34, C07C17/093, C07C17/154, C07C19/075, C07C22/04, C07C23/10, C07C23/16, C07C25/02, C07D333/28, C08F8/22, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

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	森田惇也 他, 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, 2010.09.15, page.284	1-18
X	JP 06-277510 A (旭硝子株式会社) 1994.10.04, 特許請求の範囲, 【0018】 - 【0023】, 実施例 2, 4, 6, 7 (ファミリーなし)	1, 4, 5
X A	JP 64-003173 B2 (旭化成工業株式会社) 1989.01.19, 実施例 1, 32, 37 (ファミリーなし)	19 1-18

☒ 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

2 0 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

後藤 政博

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

8 9 2 6

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 06-340560 A (旭硝子株式会社) 1994.12.13, (ファミリーなし)	1-19

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

下記の国際調査報告で引用した文献1には、 Li_2MnO_3 からなるハロゲン化触媒が記載されているので、請求項1に係る発明は、下記文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。
請求項1－18に係る発明が、主発明である。

文献1：森田惇也 他，酸化マンガ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，2010.09.15, page.284

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。