

(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
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111671 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 45/38 (2006.01) C07C 47/228 (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01) C07C 47/24 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C07C 47/277 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C07C 47/54 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055285

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 7 日(07.03.2011)

(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 2010-053400 2010 年 3 月 10 日(10.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京大学 (The University of Tokyo) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). J X 日鉱日石エネルギー株式会社 (JX Nippon Oil & Energy Corporation) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 修 (KOBAYASHI Shu) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 宮村 浩之 (MIYAMURA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 貝塚 互輔 (KAIZUKA Kosuke) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 上野 龍一 (UENO Ryuichi) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

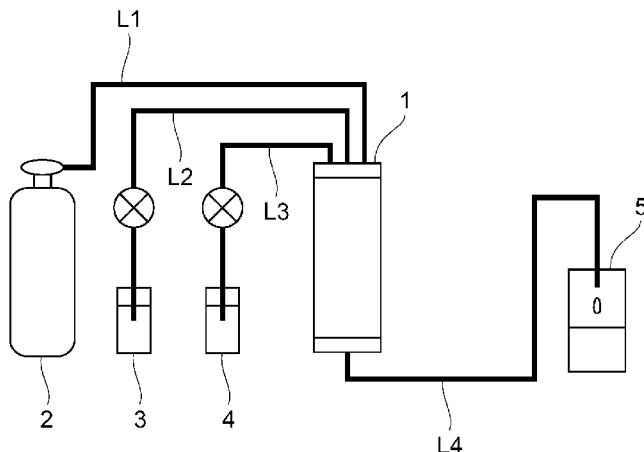
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

[続葉有]

(54) Title: ALDEHYDE PRODUCTION METHOD, CATALYST, AND METHOD OF PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルデヒドの製造方法、触媒及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an aldehyde production method comprising a step in which aldehydes are obtained by oxidizing a primary alcohol in the presence of catalyst comprising a carrier, which is obtained by crosslinking the crosslinkable functional groups of a styrene-based polymer with a side chain that includes crosslinkable functional groups, and carbon black and nano-sized clusters of gold and platinum, which are carried on the carrier.

(57) 要約: 本発明は、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の架橋性官能基を架橋させてなる担体と、担体に担持された金-白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒の存在下、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを得る工程を備えるアルデヒドの製造方法を提供する。



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, 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.

(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).

- (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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： アルデヒドの製造方法、触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は一級アルコールの酸化によりアルデヒドを製造する方法、並びに当該製造方法に好適に使用される触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金ナノサイズクラスターを触媒として用いる酸素酸化反応は1989年Harutaらによって、低温一酸化炭素酸化反応において非常に高活性であると報告された（非特許文献1）。

[0003] 一方、酸素を酸化剤として用いた金属触媒によるアルコールのアルデヒド、ケトン、カルボン酸への酸化反応は、ルテニウムやパラジウム触媒等を用いる例が、均一系触媒、固相触媒ともに多数報告されている。また、近年、金クラスターを触媒として用いる例も多数報告されている（非特許文献2）。

[0004] 本願発明者らは、マイクロカプセル化法を用いてスチレン系高分子に遷移金属ナノサイズクラスターを担持することにより、パラジウムや白金に於いて非常に高活性な触媒の製造ができることを見出してきた（非特許文献3～4、特許文献1）。また、金触媒についても、酸化反応でカルボニル化合物が生成することが報告されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2005/085307

特許文献2：特開2007-237116号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Catal. 1989, 115, 301-309.

非特許文献2：Chem. Rev. 2004, 104, 3037-3058.

非特許文献3：J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2125-

2 1 3 5.

非特許文献4: Synlett 2005, 813-816.

発明の概要

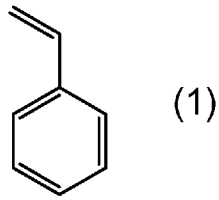
発明が解決しようとする課題

- [0007] これまで、金クラスターを触媒として用いる例が多数報告されているが、適用可能な基質が限られていることや、選択性が悪いといった問題点が残っている。
- [0008] 本発明は、高い選択性及び高い転化率をもって、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを製造する方法、並びに、当該製造方法に好適に使用される触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

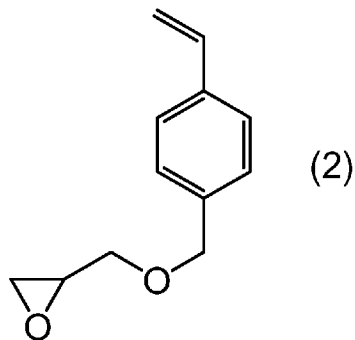
課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金-白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒の存在下、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを得る工程を備えるアルデヒドの製造方法を提供する。
- [0010] 本発明のアルデヒドの製造方法においては、上記スチレン系高分子が上記架橋性官能基としてエポキシ基及び水酸基を含むことが好ましい。
- [0011] 本発明のアルデヒドの製造方法においては、上記工程を塩基の非存在下で行うことができる。
- [0012] また、本発明のアルデヒドの製造方法においては、上記工程を塩基の存在下で行うことができる。
- [0013] 上記スチレン系高分子は、下記式（1）で表される重合性単量体と、下記式（2）で表される重合性単量体と、下記式（3）で表される重合性単量体との重合体であることが好ましい。

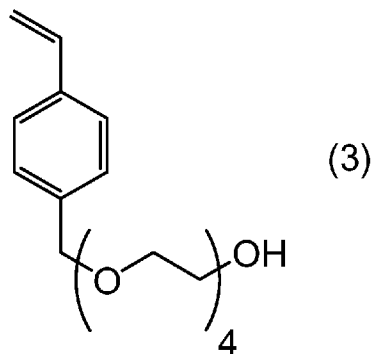
[化1]



[化2]



[化3]



[0014] 本発明は、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒を提供する。

[0015] また、本発明は、1価又は3価の金化合物及び2価又は4価の白金化合物を、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子及びカーボンブラックを含む溶液中で還元剤により還元する第1の工程と、上記溶液に、上記スチレン系高分子に対する貧溶媒を加えて相分離させることにより金－白金のナノサイズクラスター及び上記カーボンブラックをスチレン系高分子に担持する第2の工程と、上記第2の工程の後で上記スチレン系高分子の上記架橋性官能基を架橋させる第3の工程と、を経て、架橋性官能基を含む側鎖を有

するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒を得る触媒の製造方法を提供する。

[0016] 上記スチレン系高分子の重量平均分子量は1万～15万であることが好ましい。

[0017] また、上記第3の工程において、上記スチレン系高分子の上記架橋性官能基を加熱により架橋させることが好ましい。

[0018] また、上記還元剤は、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物又は水素化ケイ素化合物であることが好ましい。

[0019] また、上記金化合物は、ハロゲン化金又はハロゲン化金のトリフェニルホスフィン錯体であることが好ましい。

[0020] さらに、上記白金化合物は、ハロゲン化白金又はハロゲン化白金のトリフェニルホスフィン錯体であることが好ましい。

[0021] また、上記金化合物は $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ であることが好ましく、上記白金化合物は Na_2PtCl_6 であることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、高い選択性及び高い転化率をもって、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを製造する方法、並びに、当該製造方法に好適に使用される触媒及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例4～9において反応に用いた流通系装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0025] 本実施形態に係る触媒は、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する。

[0026] また、本実施形態に係る触媒の製造方法は、1価又は3価の金化合物及び2価又は4価の白金化合物を、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系

高分子及びカーボンブラックを含む溶液中で還元剤により還元する第1の工程と、上記溶液に、上記スチレン系高分子に対する貧溶媒を加えて相分離させることにより金-白金のナノサイズクラスター及び上記カーボンブラックをスチレン系高分子に担持する第2の工程と、上記第2の工程の後で上記スチレン系高分子の上記架橋性官能基を架橋させる第3の工程と、を経て、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金-白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒を得るものである。

[0027] 上記第1及び第2の工程で、金-白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックをスチレン系高分子に担持するには、1価又は3価の金化合物及び2価又は4価の白金化合物と、スチレン系高分子及びカーボンブラックとを、a) 適当な極性の良溶媒に溶解し還元剤と混合した後適当な非極性の貧溶媒で凝集させる、又はb) 適当な非極性又は低極性の良溶媒に溶解し還元剤と混合した後適当な極性の貧溶媒で凝集させる、ことにより行われる。金-白金クラスターはスチレン系高分子の芳香環との相互作用により担持される。

[0028] 尚、極性の良溶媒としてはテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、アセトン、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などがあり、非極性又は低極性の良溶媒としてはトルエン、ジクロロメタン、クロロホルムなどが使用できる。極性の貧溶媒としてはメタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコールなどがあり、非極性の貧溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、オクタンなどが使用できる。

[0029] 金-白金クラスターを架橋性ポリマーに担持する際のポリマーの濃度は、用いる溶媒やポリマーの分子量によっても異なるが、約5.0～200mg/mL、好ましくは10～100mg/mLである。1価又は3価の金化合物は、ポリマー1gに対して、0.01～0.5mmol、好ましくは0.03～0.2mmol使用する。2価又は4価の白金化合物は、ポリマー1gに対して、0.01～0.5mmol、好ましくは0.05～0.2mmol使用する。

o l 使用する。還元剤は、還元に必要な量の 1 ～ 10 当量使用するが、例えば 1 価の金化合物及び 4 価の白金化合物を、水素化ホウ素ナトリウムで還元する場合の水素化ホウ素ナトリウムは、金化合物及び白金化合物の 0.5 ～ 5 倍モルが好適である。還元に必要な温度および時間は金化合物、白金化合物及び還元剤の種類によるが、通常は 0℃ ～ 50℃ の間、好ましくは室温で、1 ～ 24 時間で行われる。相分離する際の貧溶媒は、良溶媒に対して 1 ～ 10 (v/v) 倍量、好ましくは 2 ～ 5 倍量使用し、0.5 ～ 5 時間程度で滴下する。

[0030] 1 価又は 3 価の金化合物としては、ハロゲン化金や、ハロゲン化金のトリフェニルホスフィン錯体が好ましい。特に、 $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ が好ましい。

[0031] 2 価又は 4 価の白金化合物としては、ハロゲン化白金や、ハロゲン化白金のトリフェニルホスフィン錯体が好ましい。特に、 Na_2PtCl_6 が好ましい。

[0032] カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック等が挙げられる。

[0033] 還元剤としては、水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物又は水素化ケイ素化合物、好ましくは水素化ホウ素ナトリウム又はボランを用いることができる。

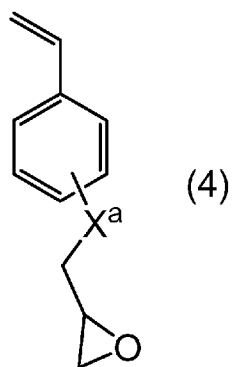
[0034] スチレン系高分子は、架橋性官能基を含む側鎖を有する。上記架橋性官能基としてエポキシ基及び水酸基を含むことが好ましい。架橋性官能基を含む側鎖としては、架橋性官能基のみから成るものであっても、二価の基に架橋性官能基が結合したものでよい。

[0035] 上基二価の基としては、比較的短いアルキレン基、例えば、炭素数が 1 ～ 6 程度のアルキレン基であってもよいが、 $-\text{R}^1(\text{OR}^2)_w-$ 、 $-\text{R}^1(\text{COOR}^2)_x-$ 、又は $-\text{R}^1(\text{COOR}^2)_y(\text{OR}^2)_z-$ (式中、 R^1 は共有結合又は炭素数 1 ～ 6、好ましくは共有結合又は炭素数 1 ～ 2 のアルキレン基を表し、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数 2 ～ 4、好ましくは炭素数 2 のアルキレン基を表し、 w 、 x 及び z は 1 ～ 10 の整数、 y は 1 又は 2 を表す。) で表

される主鎖をもつものが親水性であるため好ましい。このような好ましい二価の基として、 $-\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_4-$ や $-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4-$ 等が挙げられる。

[0036] このようなスチレン系高分子として、例えば、下記式（４）：

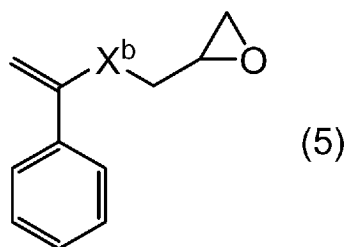
[化4]



（式中、 X^a はアルキレン基又はエーテル結合を含むアルキレン基を表す。）

又は下記式（５）：

[化5]

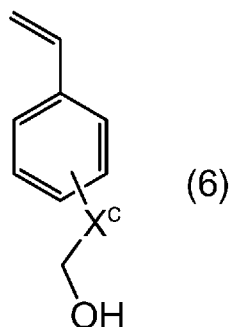


（式中、 X^b はアルキレン基又はエーテル結合を含むアルキレン基を表す。）

で表される構造を有するモノマーを全モノマー中に５～６０％含み、下記式

（６）：

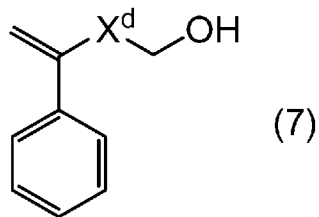
[化6]



(式中、 X^c はアルキレン基又はエーテル結合を含むアルキレン基を表す。)

又は下記式(7)：

[化7]

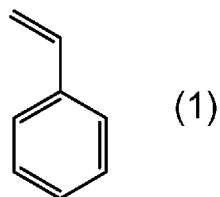


(式中、 X^d はアルキレン基又はエーテル結合を含むアルキレン基を表す。)

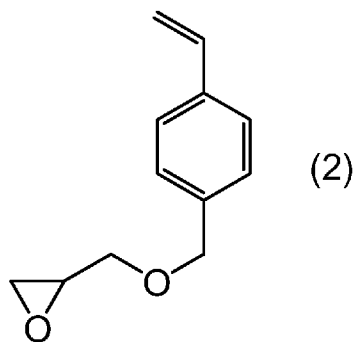
で表される構造を有するモノマーを全モノマー中に10～60%含み、かつこれらの合計が100%以下となるように含み、更にこれらの合計が100%未満の場合には残部としてスチレンモノマーを含むモノマー混合物を共重合して得られたスチレン系高分子が挙げられる。

[0037] 好ましいスチレン系高分子として下記式(1)で表される重合性単量体と、下記式(2)で表される重合性単量体と、下記式(3)で表される重合性単量体との重合体が挙げられる。

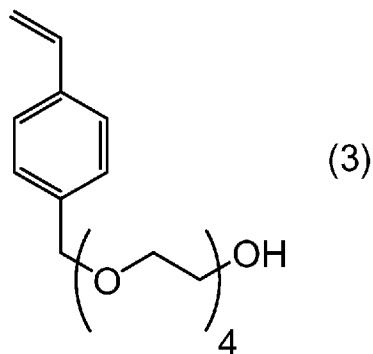
[化8]



[化9]



[化10]



[0038] 上記スチレン系高分子は、式（２）で表される重合性単量体を、全単量体中に５～６０％含むことが好ましく、１０～５０％含むことがより好ましい。また、式（３）で表される重合性単量体を、１０～６０％含むことが好ましく、２０～５０％含むことがより好ましい。また、式（２）及び（３）で表される重合性単量体の合計が１００％未満となるように含み、残部として式（１）で表されるスチレンモノマーを含むことが好ましい。

[0039] スチレン系高分子の重量平均分子量は、１万から１５万であることが好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

[0040] 上述したようなスチレン系高分子、カーボンブラック、金化合物及び白金化合物を、上記のような適当な溶媒に還元剤と共に溶解すると、金化合物及び白金化合物がまず還元を受ける。金化合物及び白金化合物に配位子が結合していた場合は、その際に配位子が脱離する。還元された金及び白金はクラスターとして高分子の疎水性部分に取り込まれ、高分子の芳香環から電子供与を受け微小な状態でも安定化される。その後、高分子に対する貧溶媒を加えることにより、金－白金クラスター及びカーボンブラックを担持した、スチレン系高分子を相分離させることができる。

[0041] カーボンブラックと共にスチレン系高分子に担持されている金－白金クラスター１個の平均径は２０nm以下、好ましくは０．３～２０nm、より好ましくは０．３～１０nm、更に好ましくは０．３～５nm、より更に好ましくは０．３～２nm、最も好ましいのは０．３～１nmであり、数多くの

金－白金クラスターがミセルの疎水性部分（スチレン系高分子の芳香環）に均一に分散して存在していると考えられる。このように金属が微小なクラスター（微小金属塊）となっているため、高い触媒活性を示すことができる。

[0042] 金－白金クラスターの径及び価数等の周辺環境は、透過型電子顕微鏡（TEM）又は拡張X線吸収微細構造（EXAFS）で測定することができる。

[0043] 上記第3の工程では、上述のように金－白金クラスター及びカーボンブラックを担持したスチレン系高分子の架橋性官能基を架橋させる。架橋により金－白金クラスターは安定化すると共に種々の溶剤に対して不溶化し、担持した金－白金クラスターの漏れを防止することができる。架橋反応により、金－白金クラスターを担持した高分子鎖同士を結合させることや、架橋基を有する材料など適当な担体に結合させることもできる。架橋反応は、無溶媒条件で、加熱や紫外線照射、好ましくは加熱により架橋性官能基を反応させることにより行う。架橋反応は、これらの方法以外にも、使用する直鎖型有機高分子化合物を架橋するための従来公知の方法である、例えば架橋剤を用いる方法、過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合触媒を用いる方法、酸又は塩基を添加して加熱する方法、例えばカルボジイミド類のような脱水縮合剤と適当な架橋剤を組み合わせる方法等に準じて行うことができる。

[0044] 架橋性官能基を加熱により架橋させる際の温度は、通常50～200℃、好ましくは70～180℃、より好ましくは100～160℃である。加熱架橋反応させる際の反応時間は、通常0.1～100時間、好ましくは1～50時間、より好ましくは2～10時間である。

[0045] 上記の様にして製造した、高分子担持金－白金クラスターは、塊や膜として、担体に固定することもできる。ガラス、シリカゲル、樹脂などの担体表面の架橋性官能基（例えば、水酸基やアミノ基など）と金－白金含有ポリマーの架橋性官能基とを架橋反応させると、高分子担持金－白金クラスターは担体表面に強固に固定される。また、適当な樹脂やガラスで出来た反応容器の表面に、ミセルの架橋性官能基を使用して高分子担持金－白金クラスター

一組成物を固定化してやれば、より再使用が簡便な触媒担持反応容器として使用できる。

[0046] このようにして得られた架橋型金-白金含有ポリマーミセルは多くの空孔を有しており、適当な溶剤で膨潤して表面積を拡大する。また担持された金及び白金は数ナノメートル以下の非常に小さいクラスターを形成する。

[0047] 本実施形態に係るアルデヒドの製造方法は、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金-白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒の存在下、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを得る工程を備える。上記製造方法を用いると、高い選択性及び高い転化率をもって、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを製造することができる。

[0048] 本実施形態に係るアルデヒドの製造方法においては、上記工程を塩基の非存在下で行うことができる。上記工程を塩基の非存在下で行うと、生成したアルデヒドからカルボン酸への更なる酸化反応の進行を抑制することができる。

[0049] また、本実施形態に係るアルデヒドの製造方法においては、上記工程を塩基の存在下で行うことができる。上記工程を塩基の存在下で行うと、一級アルコールの酸化反応が一層促進され、転化率をさらに高めることができる。塩基としては、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属カルボン酸塩や水酸化物塩が好適であり、具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどが挙げられる。塩基の量は、基質に対して0.05～3当量用いることが好ましい。また、塩基は、水溶液として用いることが好ましい。

[0050] 基質である一級アルコールを、 R^3CH_2OH で表した場合、 R^3 は脂肪族基、脂環式脂肪族基、又は芳香族基を示し、ヘテロ原子が含まれていてもよい。本実施形態に係るアルデヒドの製造方法は、特に R^3 が炭素数1～Xのアルキル基を示す場合に効果的である。この場合、 R^3 は直鎖状でも分岐状でも良

い。

- [0051] 本実施形態に係るアルデヒドの製造方法で用いる酸化剤としては、酸素ガス、又は空気を用いることができる。反応溶媒としては、高分子を膨潤させ基質アルコールを溶解するものであれば、単一溶媒でも混合溶媒でも使用できる。水と有機溶媒の混合溶媒が有効な場合もある。有機溶媒としてはベンゾトリフルオリド（BTF）や、メチルエチルケトンなどが挙げられる。混合溶媒を用いる場合、水と有機溶媒の混合比は1：1～1：10（容積比）であることが好ましい。触媒量は、基質に対して、金として0.1～10%（mol/mol）、白金として0.1～10%（mol/mol）であることが好ましい。基質の濃度は、0.01～1mmol/ml、好ましくは0.05～0.5mmol/mlである。反応温度は、0～80℃、好ましくは室温～60℃であり、反応時間は、1～50時間である。

実施例

- [0052] 以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。4-ビニルベンジルグリシジルエーテルは特許文献1に記載の方法に従って合成した。他の化合物は市販品を必要に応じて精製して使用した。酸化反応で得られたアルデヒドの収率は内部標準を用いたガスクロマトグラフィーで定量した。ガスクロマトグラフとして、島津製作所（株）製GC-17Aを用いた。

- [0053] [製造例1]

150mLのTHFにソジウムハイドライド（60% in mineral oil, 5.2g）を加え、0℃にてその反応液にテトラエチレングリコール（25.4g, 131mmol）を加えた。室温で1時間攪拌した後、1-クロロメチル-4-ビニルベンゼン（13.3g, 87.1mmol）を加え、さらに12時間攪拌を続けた。0℃に冷却しジエチルエーテルを加え、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を停止した。水相をエーテルで抽出した後、併せた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去した。得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーに

て精製し、2-(2-(2-(2-(4-vinylbenzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanolを得た(20.6g, 66.2mmol, 76%)。

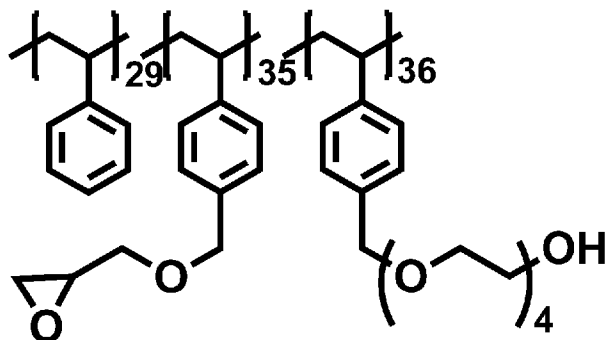
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 2.55–2.59 (m, 1H), 3.59–3.73 (m, 16H), 4.55 (s, 2H), 5.25 (d, 1H, $J=6.4\text{ Hz}$), 5.53 (d, 1H, $J=18\text{ Hz}$), 6.71 (dd, 1H, $J=11.0, 17.9\text{ Hz}$), 7.22–7.27 (m, 3H), 7.31–7.39 (m, 2H) ;

$^{13}\text{C-NMR}$ δ 61.8, 69.5, 70.5, 70.69, 70.74, 72.6, 73.0, 113.8, 126.3, 128.0, 136.0, 137.1, 138.0。

[0054] [製造例2]

スチレン(2.6g、25mmol)、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル(WO2005/085307に記載の方法に従って合成したもの)(4.75g、25mmol)、製造例1で得た2-(2-(2-(2-(4-vinylbenzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanol(7.67g、25mmol)、及び重合開始剤(和光純薬工業社製V-70、308mg、1mmol)をクロロホルム(15ml)に溶解させ、脱気操作後アルゴン中で室温、72時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、THF100mlを加えた反応液をジエチルエーテル1l中に室温にてゆっくりと滴下し、得られた沈殿物を濾過分取した後、ジエチルエーテルにて十分に洗浄した。その後、室温にて減圧乾燥させ透明ガム状固体として下式のスチレン系高分子(高分子A)(8.98g、 $x:y:z=29:35:36$)を得た。コポリマーのモノマー成分の比は $^1\text{H-NMR}$ により決定した。

[化11]



[0055] [製造例 3]

以下のようにして、触媒（P I - C B / A u - P t）を製造した。

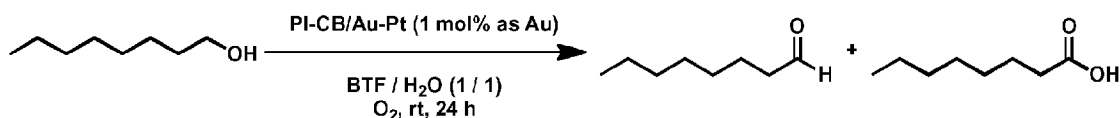
製造例 2 で得た高分子 A 5 0 0 . 0 m g をジグリム（和光純薬工業社製、特級）3 2 m L に溶解させ、0℃まで冷却した後、ケッチェンブラック（ライオン社製、カーボン E C P）5 0 0 . 0 m g を加えた。この混合液を 0℃で 1 5 分間攪拌した後に、この混合液へ水素化ホウ素ナトリウム 8 7 m g のジグリム 8 m L に溶解させた溶液をゆっくり加えた。この混合液を 0℃で 1 5 分間攪拌した後に、この混合液へ A u C l P P h ₃（S t r e m 社製、特級）1 4 1 . 0 m g 及び N a ₂ P t C l ₆（A l d e r i c h 社製、特級）1 5 8 . 0 m g のジグリム 2 0 m L に溶解させた溶液をゆっくり加えた。この混合液を 0℃から室温で 1 2 時間攪拌した後に、ジエチルエーテル 1 2 0 m L を室温でゆっくり加えた。分散した金属を包み込んだ内包した黒色の粉末（触媒カプセル）が生じた。この触媒カプセルをジエチルエーテルで数回洗浄し、室温で乾燥した。次にこの触媒カプセルを無溶媒条件で 1 2 0℃で 5 時間加熱し、生成した黒色粉末を塩化メチレンと水とテトラヒドロフランで洗浄し、室温で乾燥することで黒色粉末 1 . 0 3 6 g が生成した（以下「P I - C B / A u - P t」という。）。

P I - C B / A u - P t 1 0 - 2 0 m g を硫酸及び硝酸の重量比 1 : 1 の混合液中で 2 0 0℃で 3 時間加熱し、室温に戻した後に王水を加えた。この溶液の I C P 分析により触媒中の金と白金の含量を測定したところ、A u : 0 . 1 1 9 6 m m o l / g , P t : 0 . 1 7 6 4 m m o l / g であった。

[0056] [実施例 1]

1-オクタノール（東京化成社製、特級）（32.6 mg, 0.25 mmol）、PI-CB/Au-Pt（20.9 mg、Au 含量 0.1196 mmol/g、Au 換算で 1 mol%）、水（2.0 mL）、ベンゾトリフルオリド（関東化学社製、特級）（2.0 mL）を丸底フラスコ内で混合した。酸素雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した後、触媒を濾過してアセトンで洗浄することによって回収した。収率は、アニソールを内部標準物質としてガスクロマトグラフィーで決定した。反応式を下式に示す。また、反応結果（アルデヒド収率、カルボン酸収率、アルコール回収率）を表 1 に示す。

[化12]



[0057] [実施例 2、3]

実施例 2、3 においては、実施例 1 における 1-オクタノール（0.25 mmol）に代えて、それぞれ表 1 に示す基質（0.25 mmol）を用いたこと以外は、実施例と同様にして、酸化反応を行った。反応結果（アルデヒド収率、カルボン酸収率、アルコール回収率）を表 1 に示す。

[0058] [表1]

実施例	基質	アルデヒド収率 (保持時間)	カルボン酸収率 (保持時間)	アルコール回収率 (保持時間)
1	<chem>CCCCCCCCO</chem>	63% (7.64 min)	29% (9.45 min)	2% (8.30 min)
2	<chem>c1ccccc1CCO</chem>	61% (9.45 min)	28% (11.68 min)	6% (10.38 min)
3	<chem>c1ccccc1CO</chem>	64% (7.43 min)	32% (9.40 min)	n.d. (7.96 min)

[0059] [実施例 4]

本実施例では、図 1 に示す流通系装置を用いて、以下の手順で反応を行っ

た。

図1に示す流通系装置において、ガラス製カラム1（内径5mm、全長100mm）の頂部（上流側）にはラインL1、L2及びL3が連結されており、ラインL1、L2及びL3の他端にはそれぞれ酸素ポンプ2並びに容器3、4が連結されている。また、ガラス製カラム1の底部（下流側）にはラインL4が連結されており、ラインL4の他端には容器5が連結されている。

PI-CB/Au-Pt（Au含量0.1196mmol/g）200mg、セライト（関東化学社製）760mgを混合し、カラム1に充填した。また、1-オクタノール（東京化成社製、特級）を0.108mmol/mL溶解させたベンゾトリフルオリドを容器3に、水を容器4にそれぞれ収容した。次にカラム1を60℃に加熱し、容器3からの1-オクタノール（東京化成社製、特級）を0.108mmol/mL溶解させたベンゾトリフルオリド0.0070mL/min、容器4からの水を0.0070mL/min、酸素ポンプ2からの酸素ガスを1mL/minで、それぞれポンプおよびマスフローコントローラーを用いてカラム1に導入し、流通系での酸化反応を行った。カラム1を通過した液相を容器5に回収し、アセトンで希釈した。収率は、アニソールを内部標準物質としてガスクロマトグラフィーで決定した。また、反応結果（アルデヒド収率、カルボン酸収率、アルコール回収率）を表2に示す。

[0060] [実施例5]

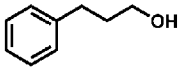
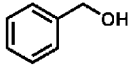
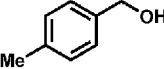
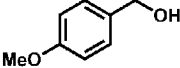
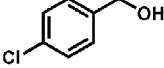
実施例4における1-オクタノール（0.25mmol）に代えて、表2に示す基質（0.25mmol）を用いたこと以外は実施例4と同様にして、実施例5と同様に酸化反応を行った。反応結果（アルデヒド収率、カルボン酸収率、アルコール回収率）を表2に示す。

[0061] [実施例6～9]

実施例6～9においては、実施例1における1-オクタノール（0.25mmol）に代えて、それぞれ表2に示す基質（0.25mmol）を用い

たこと、水の代わりに水酸化カリウム（和光純薬・特級）0.324 mmol/Lを溶解させた水を用いたこと、ベンゾトリフルオリドおよび水の流量を0.0140 mL/minとしたこと、酸素ガスの流量を7 mL/minとしたこと以外は、実施例4と同様にして、酸化反応を行った。反応結果（アルデヒド収率、カルボン酸収率、アルコール回収率）を表2に示す。

[0062] [表2]

実施例	基質	アルデヒド収率 (保持時間)	カルボン酸収率 (保持時間)	アルコール回収率 (保持時間)
4		64% (7.64 min)	4% (9.45 min)	30% (8.30 min)
5		62% (9.45 min)	3% (11.68 min)	29% (10.38 min)
6		94% (7.43 min)	4% (9.40 min)	<1% (7.96 min)
7		94% (8.56 min)	4% (11.22 min)	n.d. (10.11 min)
8		93% (10.69 min)	2% (12.85 min)	<1% (11.67 min)
9		92% (10.25 min)	5% (13.16 min)	<1% (11.75 min)

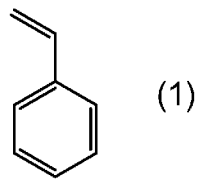
符号の説明

[0063] 1・・・カラム、2・・・酸素ポンプ、3、4、5・・・容器。

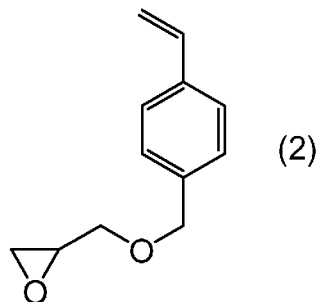
請求の範囲

- [請求項1] 架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒の存在下、一級アルコールの酸化によりアルデヒドを得る工程を備えるアルデヒドの製造方法。
- [請求項2] 前記スチレン系高分子が前記架橋性官能基としてエポキシ基及び水酸基を含む、請求項1に記載のアルデヒドの製造方法。
- [請求項3] 前記工程は塩基の非存在下で行われる、請求項1又は2に記載のアルデヒドの製造方法。
- [請求項4] 前記工程は塩基の存在下で行われる、請求項1又は2に記載のアルデヒドの製造方法。
- [請求項5] 前記スチレン系高分子が下記式（1）で表される重合性単量体と、下記式（2）で表される重合性単量体と、下記式（3）で表される重合性単量体との重合体である、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

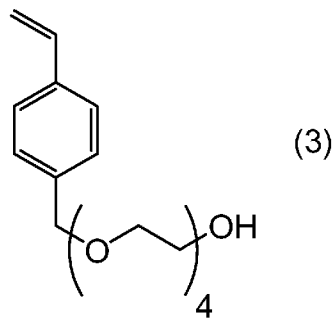
[化1]



[化2]



[化3]



[請求項6] 架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒。

[請求項7] 1価又は3価の金化合物及び2価又は4価の白金化合物を、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子及びカーボンブラックを含む溶液中で還元剤により還元する第1の工程と、

前記溶液に、前記スチレン系高分子に対する貧溶媒を加えて相分離させることにより金－白金のナノサイズクラスター及び前記カーボンブラックをスチレン系高分子に担持する第2の工程と、

前記第2の工程の後で前記スチレン系高分子の前記架橋性官能基を架橋させる第3の工程と、

を経て、架橋性官能基を含む側鎖を有するスチレン系高分子の該架橋性官能基を架橋させてなる担体と、該担体に担持された金－白金のナノサイズクラスター及びカーボンブラックとを有する触媒を得る、触媒の製造方法。

[請求項8] 前記スチレン系高分子の重量平均分子量が1万～15万である、請求項7に記載の触媒の製造方法。

[請求項9] 前記第3の工程において、前記スチレン系高分子の前記架橋性官能基を加熱により架橋させる、請求項7又は8に記載の触媒の製造方法。

[請求項10] 前記還元剤が水素化ホウ素化合物、水素化アルミニウム化合物又は水素化ケイ素化合物である、請求項7～9のいずれか一項に記載の触

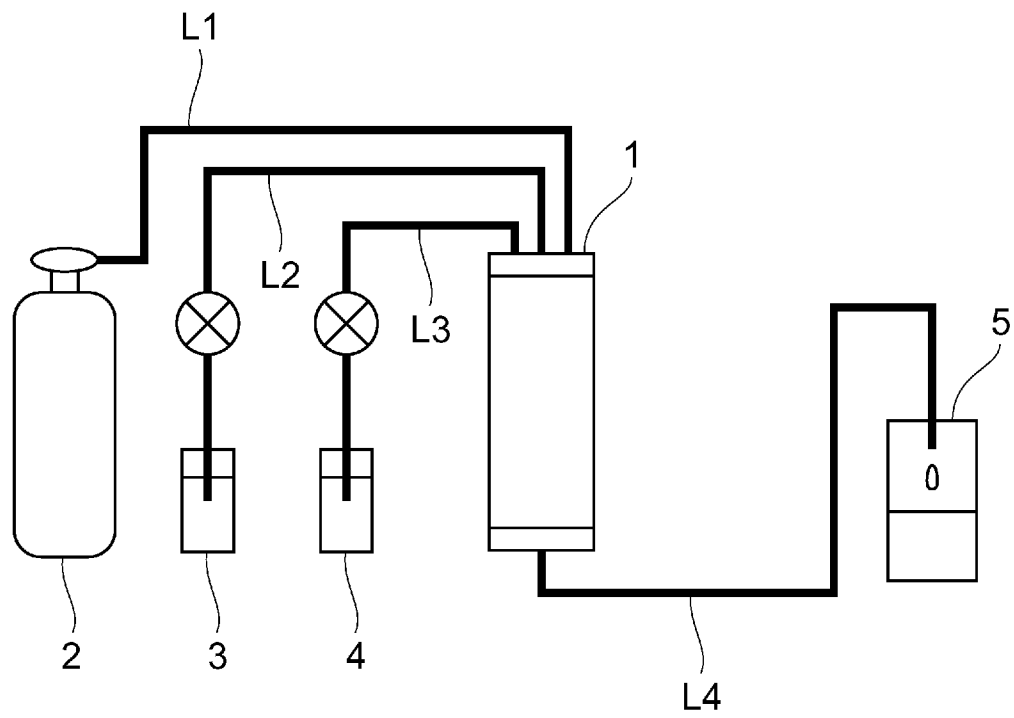
媒の製造方法。

[請求項11] 前記金化合物が、ハロゲン化金又はハロゲン化金のトリフェニルホスフィン錯体である、請求項7～10のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

[請求項12] 前記白金化合物が、ハロゲン化白金又はハロゲン化白金のトリフェニルホスフィン錯体である、請求項7～11のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

[請求項13] 前記金化合物が $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ であり、前記白金化合物が Na_2PtCl_6 である、請求項7～12のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/38(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C47/02(2006.01)i, C07C47/228(2006.01)i, C07C47/24(2006.01)i, C07C47/277(2006.01)i, C07C47/54(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)

C07C45/38, B01J31/28, B01J37/02, B01J37/08, B01J37/16, C07C47/02,
C07C47/228, C07C47/24, C07C47/277, C07C47/54, 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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-213993 A (Japan Science and Technology Agency), 24 September 2009 (24.09.2009), claims 1 to 9 (Family: none)	1-13
A	JP 2009-90204 A (Japan Science and Technology Agency), 30 April 2009 (30.04.2009), claims 1 to 5 (Family: none)	1-13
A	JP 2007-237116 A (Japan Science and Technology Agency), 20 September 2007 (20.09.2007), claims 1 to 10 (Family: none)	1-13



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
28 March, 2011 (28.03.11)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/085307 A1 (Japan Science and Technology Agency), 15 September 2005 (15.09.2005), claims 1 to 12 & US 2008/0058200 A1 & EP 1739104 A1 & CN 1930197 A	1-13
A	JP 2010-17696 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 January 2010 (28.01.2010), claims 1 to 8 (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055285

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C07B61/00(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/38(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C47/02(2006.01)i, C07C47/228(2006.01)i, C07C47/24(2006.01)i, C07C47/277(2006.01)i, C07C47/54(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. C07C45/38, B01J31/28, B01J37/02, B01J37/08, B01J37/16, C07C47/02, C07C47/228, C07C47/24, C07C47/277, C07C47/54, 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
A	JP 2009-213993 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2009.09.24, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2009-90204 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2009.04.30, 請求項 1 - 5 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2007-237116 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007.09.20, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1 - 1 3

☒ 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 8 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 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)

棚橋 貴子

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

4 H

4 5 0 9

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	WO 2005/085307 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2005. 09. 15, 請求項 1 - 1 2 & US 2008/0058200 A1 & EP 1739104 A1 & CN 1930197 A	1 - 1 3
A	JP 2010-17696 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 01. 28, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1 - 1 3