

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/028035 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 21/18 (2006.01) C07C 49/675 (2006.01)
C01B 31/12 (2006.01) C07D 231/12 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07D 235/18 (2006.01)
C07C 45/36 (2006.01)

阪府大阪市淀川区十三本町2-17-85 日本エ
ンバイロケミカルズ株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 谷 良隆 (TANI, Yoshitaka); 〒5410045 大阪府
大阪市中央区道修町2丁目2番6号 後藤ビル 2階
Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016227

(22) 国際出願日: 2005年9月5日 (05.09.2005)

(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2004-258005 2004年9月6日 (06.09.2004) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本エン
バイロケミカルズ株式会社 (JAPAN ENVIROCHEM-
ICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒5410045 大阪府大阪市中央
区道修町二丁目3番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 昌彦
(HAYASHI, Masahiko) [JP/JP]; 〒6570024 兵庫県神戸
市灘区楠丘町四丁目2-19-305号 Hyogo (JP).
川下 由加 (KAWASHITA, Yuka) [JP/JP]; 〒6500011
兵庫県神戸市中央区下山手通八丁目11-14-
601 Hyogo (JP). 柳 寿一 (YANAGI, Juichi) [JP/JP];
〒5320024 大阪府大阪市淀川区十三本町2-17-
85 日本エンバイロケミカルズ株式会社内 Osaka
(JP). 濱崎 功 (HAMASAKI, Isao) [JP/JP]; 〒5320024 大

(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, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXIDATION REACTION CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING COMPOUND USING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸化反応触媒およびそれを用いた化合物の製法

(57) Abstract: This invention provides an oxidation reaction catalyst which, an oxidation reaction of a compound, can efficiently accelerate an oxidation reaction using oxygen in the air as an oxygen source and can be used repeatedly. The oxidation reaction catalyst has been realized by activated carbon satisfying formula (I) $4000 < S \times O_{CO}$ wherein S represents a BET specific surface area as measured by a nitrogen adsorption method; and O_{CO} represents the amount of surface oxygen eliminated as carbon monoxide, % by weight. This oxidation reaction catalyst can be used for oxidizing a compound containing an oxidizable carbon atom attached directly to an aromatic ring (including a hetero ring) to a corresponding aldehyde or keto compound, for oxidatively dehydrogenating a hydrogen compound to form an unsaturated bond or a cyclic compound, or for oxidatively and dehydrogenatively forming a nitrogen-containing hetero ring from an arylaldehyde and a compound which contains an amino group on one of adjacent carbon atoms and an amino, hydroxyl or mercapto group on the other carbon atom.

(57) 要約: 【課題】化合物の酸化反応において、空気中の酸素を酸素源とした酸化反応を効率よく進めることができ、加えて繰り返しの使用が可能な酸化反応触媒を提供することが本発明の課題である。【解決手段】窒素吸着法によるBET比表面積Sと、一酸化炭素として脱離する表面酸素量 O_{CO} 。(重量%)が式(I) $4000 < S \times O_{CO}$ を満たす活性炭が上記課題を解決した。この酸化触媒を用いて、芳香環(ヘテロ環を含む)に直結した酸化されうる炭素原子を有している化合物を対応するアルデヒドやケト化合物に酸化したり、水素含有化合物を酸化的脱水素して、不飽和結合や環状化合物を形成させたり、アリールアルデヒドと、隣接する炭素原子の一方にアミノ基を、他方にアミノ基、水酸基又はメルカプト基を有する化合物から酸化的脱水素的に含窒素ヘテロ環を形成させることができる。

WO 2006/028035 A1

明 細 書

酸化反応触媒およびそれを用いた化合物の製法

技術分野

- [0001] 本発明は、酸素または空気中の酸素を用いて温和な条件で種々の酸化反応を効率よく進めることのできる酸化反応触媒およびそれを用いた化合物の製法に関する。特に比表面積が大きく、一酸化炭素として脱離する酸素含有官能基を多く含む活性炭からなる酸化反応触媒およびそれを用いた酸化反応結果物の製法に関する。

背景技術

- [0002] 有機化合物の酸化反応は、還元反応とともに有機合成において最も重要な官能基変換反応のひとつであり、医薬品、色素等の機能性化合物の合成反応において有用性が極めて高い。

例えば、2-アリールベンズオキサゾール骨格は、抗炎症剤、抗がん剤などの医薬品の基本骨格に含まれているが、従来は2-アミノフェノール誘導体、ベンズアルデヒド誘導体から化学量論量あるいは過剰量の過マンガン酸バリウム、四酢酸鉛、DDQなどの環境に負荷を与える酸化剤を用いて合成する必要があった。

また、アルキルアレーン類を酸化して得られた対応するカルボニル化合物は、種々の官能基を有する化合物への変換が容易であり、重要化合物の出発原料であるが、従来は化学量論量の、二酸化マンガン、二酸化セレン、過よう素酸などの酸化剤を用いる必要があった。また、空気中の酸素を用いる方法も検討されてきたが、N-ヒドロキシフタルイミド、ルテニウム錯体、コバルトシッフ塩基錯体などが触媒として必要であった。

- [0003] このような毒性のある触媒を用いる代わりに活性炭と含窒素複素環式塩基の存在下において、酸素または酸素含有ガスを用いて β -イソホロンを4-オキシイソホロンの製造する方法が提案されている(特許文献1)が、活性炭については $30\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ という広い範囲の比表面積を持つものが記載され、実施例ではクロマトグラフィー用ヤシ殻活性炭と記載されているだけで何ら特別なものが用いられてはおらず、反応には特定の含窒素複素環式塩基の存在が必要であり、また他の反応基質に対

する触媒作用については全く言及されていない。

特許文献1:特開平11-49717号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、重金属化合物等のように、毒性があり、環境に負荷を与えるような酸化剤を用いることなく、安全で、温和な条件で酸素または空気中の酸素を用いて種々の有機化合物の酸化反応を促進することができる触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 活性炭は、種々の物質を吸着する性質を有している。吸着とは界面における物質の濃度が、バルク相における物質の濃度よりも高くなっている現象のことであり、活性炭表面では、溶媒中の溶質濃度が他の部分と比較して高くなっている。このことから、活性炭を加えることで種々の有機合成反応を加速することができる。

[0006] 酸素を酸化剤として化合物を合成する反応の場合、空気中の酸素を溶媒中に分散、溶解するための方策が必要である。本発明者らは比表面積が広く、表面酸素量の多い活性炭を反応系に加えると、反応効率を高めることができることを知見した。また、その際、加熱により一酸化炭素の状態で脱離する表面酸素量の多い活性炭を用いると、反応性を著しく高めることができることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、

(1)

式(I)を満たす活性炭からなる酸化反応触媒。

$$4000 < S \times (O_{co}) \quad (I)$$

但し、SはBET比表面積(m^2/g)を、 O_{co} は次の方法により求められる一酸化炭素として脱離する表面酸素量の活性炭に対する重量%を示す。

O_{co} の測定法:

活性炭約3gを測り取り、内径25mm、長さ100cmの石英管に入れ、石英管を温度調節のできる管状炉に挿入し、窒素ガスを0.1L/分の割合で流しながら、室温から900℃まで30分かけて昇温した後その温度で30分間保持し、この工程で排出され

たガスを全量採取し、メタンコンバーターを設置したガスクロマトグラフィーで一酸化炭素を定量し、これに含まれる酸素量の活性炭に対する重量%を計算して求める、

(2)

活性炭が300～700℃で薬品賦活された活性炭である(1)記載の酸化反応触媒、

(3)

芳香環(ヘテロ環を含む)に直結した酸化されうる炭素原子を有している化合物を対応するアルデヒド又はケト化合物に酸化する反応に用いられる(1)または(2)記載の酸化反応触媒、

(4)

水素含有化合物を酸化的脱水素して、不飽和結合又は環状化合物を形成させる酸化反応に用いられる(1)または(2)記載の酸化反応触媒、

(5)

アリールアルデヒドと、隣接する炭素原子の一方にアミノ基を、他方にアミノ基、水酸基又はメルカプト基を有する化合物から酸化的脱水素的に含窒素ヘテロ環を形成させる酸化反応に用いられる(1)または(2)記載の酸化反応触媒、

(6)

被酸化性有機化合物を請求項1記載の酸化反応触媒の存在下に酸素と接触させる酸化反応結果物の製法、
である。

[0008] 本発明の、式(I)の、 $4000 < S \times O_{\infty}$ を満たす活性炭からなる酸化反応触媒は、原料炭を300～700℃、好ましくは320～700℃の温度で、りん酸、塩化亜鉛、水酸化アルカリ金属等の薬品で賦活して得られた活性炭を水、塩酸、硝酸などで洗浄して製造することができる。

[0009] 酸化反応触媒の原料は、通常の活性炭の原料に用いられるものであればいずれでもよく、木材、鋸屑、木炭、素灰、やし殻、くるみ殻などの果実殻、桃、梅等の果実種子、果実殻炭、果実種子炭、パルプ製造副生物、リグニン廃液、製糖廃物、廃糖蜜などの植物系原料、泥炭、草炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、コークス、コールタール、石炭ピッチ、石油蒸留残渣、石油ピッチなどの鉱物系原料、その他海藻、レー

ヨン等の天然素材、フェノール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等の合成素材などが用いられる。

賦活した活性炭のBET比表面積は、通常 $1000\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1200\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0010] 酸素の不存在下に加熱により一酸化炭素として脱離する表面酸素は、活性炭表面でカルボニル基やキノン、アルデヒドの形で存在する酸素と考えられており、この形で存在する酸素量が多いほど酸化反応の触媒活性が高い。

通常触媒用として用いられる活性炭は、水蒸気賦活法で製造されたものが多いが、水蒸気賦活に必要な $800\sim 1000^\circ\text{C}$ と言った高い温度では、上記のような官能基は活性炭表面で安定的に存在できない。

また、活性炭の表面酸素量を増大させる通常の方法の一つとして、ウェット状態、あるいは加熱状態での空気(酸素)酸化、硝酸、過酸化水素などの酸化剤による酸化が挙げられるが、これらの方法では、二酸化炭素の状態で脱離する官能基(カルボキシル基、ラクトンなど)のみが増大することが知られているが、本触媒反応の目的である一酸化炭素の状態で脱離する酸素量の多い活性炭を得るにはこの方法は必ずしも適切ではない。

本発明の酸化触媒を製造するには、りん酸、塩化亜鉛、アルカリ金属水酸化物などの賦活薬品を用いて通常 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $320\sim 700^\circ\text{C}$ で賦活するのが良い。

りん酸賦活法で本発明の酸化反応触媒を製造する場合、原料を約 $30\sim 95\%$ 、好ましくは、 $60\sim 80\%$ のりん酸と混合し、これを $300\sim 700^\circ\text{C}$ で20分～10時間、好ましくは30分～5時間程度加熱して賦活するが、賦活温度が低い場合は賦活時間を長めに、賦活温度が高い場合は賦活時間を近かめに調整するのがよい。次いで活性炭に対して5～200倍量、好ましくは10～100倍量の温水($30\sim 80^\circ\text{C}$)を用いて洗浄後、乾燥する。

[0011] 塩化亜鉛賦活法で製造する場合、賦活反応において、最高到達温度を $300\sim 550^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲にすることによって、一酸化炭素として脱離する表面酸素量の多い活性炭を製造することができる。加熱温度が高いと一酸化炭素と

して脱離する表面酸素量が減少し、低いと賦活反応が充分進行しないのであまり好ましくはない。使用する塩化亜鉛水溶液の量は、活性炭に対し、塩化亜鉛濃度が40～70w/w%の場合0.4～4.0重量倍であり、好ましくは1.0～3.5重量倍であり、より好ましくは1.5～3.5重量倍である。使用する塩化亜鉛の量が多すぎると原料との反応が進みすぎ、ろ過性が低下し精製に支障をきたす。一方塩化亜鉛が少なすぎると十分な比表面積が得られないので好ましくない。賦活時間は、20分～10時間、好ましくは30分～5時間程度であるが、賦活温度が低い場合は賦活時間を長めに、賦活温度が高い場合は賦活時間を短めに調整するのがよい。

得られた活性炭は、濃度0.5～35%の塩酸を活性炭に対し2～100倍使用して洗浄したのち通常は2～100倍の水で洗浄後、80～250℃、好ましくは80～200℃、より好ましくは80～150℃で乾燥することにより、酸化反応触媒を製造することができる。また、塩酸の代わりに硝酸で洗浄してもよい。

[0012] 原料を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成する場合、焼成を320～700℃で行うが、低温の第1段焼成と高温の第2段焼成とに分けて行う方がよい。

第1段焼成は通常320～380℃、好ましくは330～360℃、さらに好ましくは335～350℃で行う。焼成時間は用いる装置によっても異なるが、通常10分～20時間、好ましくは20分～10時間、さらに好ましくは40分～5時間程度である。焼成は窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガス、燃焼排ガスなどの不活性ガス中で有利に行なわれるが、窒素ガスの使用が便宜且つ経済的である。アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられるが、特に水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の活性炭原料に対する使用割合は通常0.5～10重量倍、好ましくは1～5重量倍、更に好ましくは2～4重量倍である。活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成するには、活性炭原料を固体のアルカリ金属水酸化物に混合し、これを加熱してもよいし、アルカリ金属水酸化物を熔融し、または水溶液として活性炭原料と混合しこれを加熱してもよい。

第2段焼成は、第1段焼成処理によって得られたものをそのまま第2段焼成処理に付して賦活を行う。第2段焼成温度は通常450～700℃、好ましくは470～680℃、

更に好ましくは480～670℃である。焼成時間は、通常10分～20時間、好ましくは20分～10時間、更に好ましくは30分～5時間程度であるが焼成温度が低めの場合は時間を長めに、焼成温度が高めの場合は時間を近かめに調整するのがよい。

第2段焼成は第1段焼成と同じく窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガス、燃焼排ガス等の不活性ガス中で有利に行なわれるが、窒素ガスが好適に用いられる。このような焼成により賦活された活性炭をたとえば水で洗浄してアルカリ金属水酸化物を除去し、乾燥する。

[0013] 本発明で用いる活性炭を触媒として用いる場合、通常は活性炭を粉砕する。粉砕した活性炭のレーザー散乱／回折法で測定した粒径(メジアン径)は、1～100 μm 、好ましくは2～50 μm 、より好ましくは5～20 μm である。粉砕には、ボールミルのような容器駆動媒体ミル、ハンマーミルのような高速回転ミル、ジェットミルのような気流式粉砕機等通常用いられる微粉砕機を使用することができる。活性炭を粉砕しなくても触媒として使用することができるが、反応時間が長くなることがある。

[0014] 活性炭の表面酸素量は次のようにして測定する。

活性炭約3gを測り取り、内径25mm程度、長さ100cm程度の石英管に入れ、石英管を温度調節のできる管状炉に挿入し、窒素ガスを0.1L／分の割合で流しながら、室温から900℃まで30分かけて昇温し、そのままの温度で30分間保持する。この工程で排出されたガスを全量採取し、メタンコンバーターを設置したガスクロマトグラフィーで一酸化炭素を定量し、これに含まれる酸素量の活性炭に対する重量%を計算して求める。

本発明の活性炭からなる酸化反応触媒における一酸化炭素として脱離する表面酸素量は、活性炭の比表面積にもよるが、活性炭に対して2.0重量%以上が好ましく、2.5重量%以上がより好ましく、3.0重量%以上が最も好ましい。この一酸化炭素として脱離する表面酸素量は理論的には多い程酸化反応触媒として好ましいが、実際には5重量%あれば十二分である。

また、本発明の酸化反応触媒における式(I)の $S \times (\text{O}_{\text{co}})$ の値は、4000以上、好ましくは4200以上、更に好ましくは4500以上である。

この $S \times (\text{O}_{\text{co}})$ の値も理論的には多い程酸化反応触媒として好ましいが、実際には

10000あれば十二分である。

[0015] 本発明の酸化反応触媒を用いる酸化反応は、被酸化有機化合物、即ち本発明の触媒を用いる化合物の合成に用いる基質を、必要により適当な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ジメチルホルムアミド等に溶かし、その中に本発明の酸化反応触媒を加え、反応容器中に酸素や空気を導入して基質と酸素を接触させる。

本発明の酸化反応の代表的なものの一つは、芳香環(ヘテロ環を含む)に直結した酸化されうる炭素原子を有している化合物、たとえば、アルキルアレーン類を対応するアルデヒドやケト化合物に酸化する反応である。もう一つの代表的な反応は、水素含有化合物を酸化的脱水素して、不飽和結合や環状化合物を形成させる反応である。更に他の代表的な反応は、アリアルアルデヒドと、隣接する炭素原子の一方にアミノ基を、他方にアミノ基、水酸基又はメルカプト基を有する化合物から酸化的脱水素的に含窒素ヘテロ環を形成させる反応である。

より具体的には、アルキルアレーン類の対応アルデヒド、ケトンへの酸化反応、9, 10-ジヒドロアントラセン類、1, 4-ジヒドロピリジン誘導体、三置換ピラゾリン類等のジヒドロ、テトラヒドロ芳香族化合物から芳香族化合物への酸化的芳香族化(脱水素)、アミノフェノールとベンズアルデヒドからの2-フェニルベンズオキサゾール類の合成(脱水素)などが含まれる。

酸化反応触媒の添加量は、反応にもよるが、基質に対して通常0. 1~200重量%であり、反応速度を高めるためには50~200重量%使用することがさらに好ましい。基質を接触させる酸素の濃度は、0. 1~100%の範囲が好ましく、5~100%の範囲がさらに好ましく、15~100%の範囲が最も好ましい。酸素濃度が低いと反応の進行が遅くなる。酸素又は空気は、反応液中に管から導入しても良いが、通常反応液を攪拌しながら空気と接触させることで充分である。本発明の酸化反応は、反応系を適度に加温することにより反応速度を促進させることができるが、反応温度は通常50~150℃、好ましくは、80~130℃である。

反応終了後、生成物、未反応の基質と酸化反応触媒をろ過によって分離することができる。分離した酸化反応触媒は、溶媒で洗浄した後乾燥することで、再度酸化反

応触媒として使用することができる。

発明の効果

- [0016] 本発明の酸化反応触媒は、重金属塩などのような毒性を有することなく、空気中の酸素を用いた緩和な条件で収率良く酸化された目的物を得ることができるので、医薬品、色素などの有益な物質の合成の際に好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 以下に実施例、比較例および試験例をあげて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- [0018] 乾燥した木粉50gに60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液140gを加えよく混合し、ろつぽに入れて蓋をした。これを電気炉に入れ、100～250℃まで2時間、250～530℃まで1時間かけて昇温し、そのままの温度で30分保持した後冷却した。これをろ布の付いた洗浄槽にいれ、塩酸50mlを水0.2Lで希釈した水溶液を加え、2時間攪拌洗浄し、水切りした後、50℃の水を0.25L/時間の割合で4時間通水して洗浄した。この洗浄活性炭を115±5℃に保った電気乾燥機で乾燥した。乾燥した活性炭を、ボールミルを用いて粉碎して酸化反応触媒No. 1を得た。

実施例 2

- [0019] 使用する60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液添加量を95gとした以外は実施例1と同様にして酸化反応触媒No. 2を得た。

実施例 3

- [0020] 使用する60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液を75gとした以外は実施例1と同様にして酸化反応触媒No. 3を得た。

実施例 4

- [0021] 原料にやし殻粉碎品(目開き0.150mmの篩を90%以上通過するもの)を使用し、60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液使用量を95gとした以外は実施例1と同様にして酸化反応触媒No. 4を得た。

実施例 5

- [0022] 60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液使用量を50gとした以外は実施例4と同様にし

て酸化反応触媒No. 5を得た。

実施例 6

- [0023] 粒度1.7～0.25mmに整粒したやし殻炭化品1kgと、粒状の水酸化ナトリウム3kgをよく混合し、窒素気流中340℃で60分間の第1段焼成を行ない、ついで500℃、40分間の第2段焼成を行った。得られた活性炭を温水でよく洗浄して水酸化ナトリウムを除去し、乾燥した。乾燥した活性炭をボールミルを用いて粉碎して酸化反応触媒No. 6を得た。

実施例 7

- [0024] 第2段焼成条件を650℃、40分とした以外は実施例10と同様にして酸化反応触媒No. 7を得た。

実施例 8

- [0025] 木粉500gに80w/w%濃度のりん酸1560gを加えよく混合し、るつぽに入れ蓋をした。これを電気炉に入れ、100～250℃まで2時間、250～500℃まで1時間かけて昇温し、そのままの温度で30分保持した後冷却した。これをろ布の付いた洗浄槽にいれ、50℃の水を2.5L/時間の割合で4時間通水して洗浄した。この洗浄活性炭を115±5℃に保った電気乾燥機で乾燥した。乾燥した活性炭を、ボールミルを用いて粉碎して酸化反応触媒No. 8を得た。

実施例 9

- [0026] 使用する80w/w%濃度のりん酸の量を1875gとした以外は実施例12と同様にして酸化反応触媒No. 9を得た。

[比較例1]

- [0027] 焼成条件を100～250℃まで2時間、250～600℃まで1時間かけて昇温し、そのままの温度で30分保持した以外は実施例1と同様にして酸化反応触媒No. 10を得た。

[比較例2]

- [0028] 使用する60w/w%濃度の塩化亜鉛水溶液使用量を35gとした以外は実施例1と同様にして酸化反応触媒No. 11を得た。

[比較例3]

- [0029] 原料として中国山西省大西炭を使用し、これを粒径2.36～1.18mmの範囲に破碎、整粒し、350～550℃まで1時間かけて昇温した後、850℃で5時間水蒸気賦活をした。賦活した活性炭を塩酸、次いで温水で洗浄した後、ボールミルを用いて粉碎し、酸化反応触媒No. 12を得た。

[比較例4]

- [0030] 使用する80w/w%濃度のりん酸の量を250gとした以外は実施例8と同様にして酸化反応触媒No. 13を得た。

[比較例5]

- [0031] 実施例6の二段階焼成の後でさらに窒素気流下、850℃で30分間熱処理をした以外は実施例6と同様にして酸化反応触媒No. 14を得た。

- [0032] 実施例、比較例で得られた酸化反応触媒の比表面積S、一酸化炭素として脱離する酸素量Ocoを測定し、表1に示した。

[表1]

酸化反応触媒

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
賦活方法	木粉	木粉	木粉	やし殻	やし殻	やし殻	やし殻	木粉	木粉
S (m ² /g)	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	NaOH	KOH	りん酸	りん酸
Oco (%)	1455	1423	1279	1420	1245	1494	2003	1487	1758
SXOco	3.13	3.03	3.14	2.95	3.25	2.95	2.64	2.84	2.78
	4555	4312	4016	4189	4046	4407	5288	4223	4887

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14
原料	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
賦活方法	木粉	木粉	石炭	木粉	やし殻
S (m ² /g)	塩化亜鉛	塩化亜鉛	水蒸気	りん酸	NaOH
Oco (%)	1510	1120	1240	945	1426
SXOco	2.35	3.08	1.87	2.95	1.21
	3549	3450	2319	2788	1725

[試験例1]

- [0033] 2-(p-メトキシフェノール)ベンズオキサゾールの合成

2-アミノフェノール873mg (8mmol)、p-アニスアルデヒド1089mg (8mmol)、酸化反応触媒1gおよび溶媒としてキシレン15mlを内容積100mlの三口フラスコに入れ、酸素雰囲気下で120℃、4時間攪拌した。酸化反応の終了を確認した後、反応混合物を、セライトを用いてろ過し、セライトを少量の酢酸エチルで洗った。ろ液と洗

液を混合し、ロータリーエバポレーターで約2mlに濃縮したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成物を分離し、得られた淡黄色結晶性固体を定量し、その収率を反応収率とした。

〔試験例2〕

[0034] 1, 3, 5-トリフェニルピラゾールの合成

1, 3, 5-トリフェニルピラゾリン(300mg、1.01mmol)、酸化反応触媒150mgおよび酢酸(3.5ml)を100mlの三口フラスコに入れ、酸素雰囲気下、120℃で2.5時間攪拌した。反応混合物を、セライトを用いてろ過し、ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって淡黄色固体として1, 3, 5-トリフェニルピラゾールを得た。

〔試験例3〕

[0035] 2-フェニルベンズイミダゾールの合成

2-フェニレンジアミン(951mg、8.8mmol)、酸化反応触媒1gおよび溶媒としてキシレン10mlを内容積100mlの三口フラスコに入れた。120℃で30分攪拌し、基質を溶かした後、酸素雰囲気下でベンズアルデヒド(0.813ml、8mmol)とキシレン(5ml)の混合溶液を1時間かけてゆっくり加え、1時間攪拌した。反応混合物をセライトでろ過し、セライトと酸化反応触媒を酢酸エチルで洗った。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、固体を得た。酢酸エチルで再結晶し、得られた淡黄褐色の結晶を定量し、その収率を反応収率とした。

〔試験例4〕

[0036] 2-フェニルベンゾチアゾールの合成

2-アミノチオフェノール(0.856ml、8mmol)、ベンズアルデヒド(0.813ml、8mmol)、酸化反応触媒1gおよび溶媒としてキシレン15mlを内容積100mlの三口フラスコに入れ、酸素雰囲気下、120℃で13時間攪拌した。反応混合物をセライトろ過し、セライトと酸化反応触媒を酢酸エチルで洗った。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、固体を得た。ジエチルエーテルで再結晶した後、得られた無色の結晶を定量し、その収率を反応収率とした。

〔試験例5〕

[0037] 2-フェニル-4(1-メチルエチル)オキサゾリンの合成

Ｌ-バリノール(206mg、2mmol)とベンズアルデヒド(0.205ml、2mmol)、酸化反応触媒250mgおよび溶媒としてキシレン4mlを内容積100mlの三口フラスコに入れ、酸素雰囲気下、150℃で67時間攪拌した。反応混合物を綿栓ろ過し、酸化反応触媒を酢酸エチルで洗った。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成物を分離し、得られた無色の液体を定量し、その収率を反応収率とした。

[試験例6]

[0038] フルオレンの合成

フルオレン(524mg、3.15mmol)、酸化反応触媒524mgおよび溶媒としてキシレン5mlを内容積100mlの三口フラスコに入れ、酸素雰囲気下、120℃で24時間攪拌した。反応混合物をセライトろ過し、セライトと酸化反応触媒を酢酸エチルで洗った。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成物を分離し、得られた黄色結晶性固体を定量し、その収率を反応収率とした。

[0039] 上記試験例1から試験例6における反応収率を表2に示した。

[0040] [表2]

酸化反応触媒を用いた反応結果

	No.1 実施例1	No.2 実施例2	No.3 実施例3	No.4 実施例4	No.5 実施例5	No.6 実施例6	No.7 実施例7	No.8 実施例8	No.9 実施例9
試験例1 (%)	78	69	63	68	66	75	92	68	82
試験例2 (%)	91	76	74	72	74	89	98	77	93
試験例3 (%)	80	75	68	73	65	77	89	71	86
試験例4 (%)	74	68	65	65	63	71	86	66	81
試験例5 (%)	84	81	75	80	76	85	98	81	94
試験例6 (%)	74	73	68	71	67	73	91	74	89

	No.10 比較例1	No.11 比較例2	No.12 比較例3	No.13 比較例4	No.14 比較例5
試験例1 (%)	55	51	35	45	28
試験例2 (%)	62	58	41	52	34
試験例3 (%)	58	52	30	48	31
試験例4 (%)	52	51	28	34	21
試験例5 (%)	60	54	41	48	27
試験例6 (%)	59	57	38	41	24

[0041] 本発明の酸化反応触媒No. 1～9を用いた実施例1～9の場合は、試験例1～6のいずれにおいても、65%以上の高い反応収率であったのに対し、酸化反応触媒No. 10～14を用いた比較例1～4の場合は、対応する実施例の反応収率の80%かそれ以下と低かった。すなわち、比較例1、3、5は、比表面積は大であるのに、 O_{co} 量

が少ないため、比較例2、4は O_{co} 量が多くても比表面積が小であるために、 $S \times (O_{co})$ 値が4000より小さくなり酸化反応の収率は低くなった。

〔試験例7〕

[0042] 酸化反応触媒の再利用

試験例1の反応において、実施例1の触媒を用い、反応させた後、内容液をろ過する代わりに、内容液を遠心分離し、上澄みを回収した。残留した酸化反応触媒をさらに5mlのアセトンで4回洗浄後、得られた酸化反応触媒を60℃の乾燥機で乾燥した。

この後、2-アミノフェノール(873mg、8mmol)、ベンズアルデヒド(849mg、8mmol)および溶媒としてキシレン15mlを加え、同様に反応したところ、反応収率は、79%であり、ほぼ一回目と同様の結果が得られた。同様の操作を3回繰り返したが、反応収率の低下は認められなかった。

このことから、本酸化反応触媒は、繰り返し使用が可能であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の酸化反応触媒は、毒性を有することなく、空気中の酸素を用いて、例えば、芳香環(ヘテロ環を含む)に直結した酸化されうる炭素原子を有している化合物を対応するアルデヒドやケト化合物に酸化したり、水素含有化合物を酸化的脱水素して、不飽和結合や環状化合物を形成させたり、アリールアルデヒドと、隣接する炭素原子の一方にアミノ基を、他方にアミノ基、水酸基又はメルカプト基を有する化合物から酸化的脱水素的に含窒素ヘテロ環を形成させる反応に使用することができ、医薬品、色素などの合成に利用することができる。

請求の範囲

- [1] 式(I)を満たす活性炭からなる酸化反応触媒。

$$4000 < S \times (O_{co}) \quad (I)$$

但し、SはBET比表面積(m^2/g)を、 O_{co} は次の方法により求められる一酸化炭素として脱離する表面酸素量の活性炭に対する重量%を示す。

O_{co} の測定法:

活性炭約3gを測り取り、内径25mm、長さ100cmの石英管に入れ、石英管を温度調節のできる管状炉に挿入し、窒素ガスを0.1L/分の割合で流しながら、室温から900℃まで30分かけて昇温した後その温度で30分間保持し、この工程で排出されたガスを全量採取し、メタンコンバーターを設置したガスクロマトグラフィーで一酸化炭素を定量し、これに含まれる酸素量の活性炭に対する重量%を計算して求める。

- [2] 活性炭が300～700℃で薬品賦活された活性炭である請求項1記載の酸化反応触媒。
- [3] 芳香環(ヘテロ環を含む)に直結した酸化されうる炭素原子を有している化合物を対応するアルデヒド又はケト化合物に酸化する反応に用いられる請求項1または2記載の酸化反応触媒。
- [4] 水素含有化合物を酸化的脱水素して、不飽和結合又は環状化合物を形成させる酸化反応に用いられる請求項1または2記載の酸化反応触媒。
- [5] アリールアルデヒドと、隣接する炭素原子の一方にアミノ基を、他方にアミノ基、水酸基又はメルカプト基を有する化合物から酸化的脱水素的に含窒素ヘテロ環を形成させる酸化反応に用いられる請求項1または2記載の酸化反応触媒。
- [6] 被酸化性有機化合物を請求項1記載の酸化反応触媒の存在下に酸素と接触させる酸化反応結果物の製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/18 (2006.01), **C08B31/12** (2006.01), **C07B61/00** (2006.01),
C07C45/36 (2006.01), **C07C49/675** (2006.01), **C07D231/12** (2006.01),
C07D235/18 (2006.01), **C07D263/12** (2006.01), **C07D263/56** (2006.01),

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)

B01J21/00 (2006.01) - **B01J38/74** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NAKAMICHI, Natsuki et al., Oxidative Aromatization of 9, 10-Dihydroanthracenes Using Molecular Oxygen Promoted by Activated Carbon, J.Org.Chem., 2003 October, Vol.68, No.21, pages 8272 to 8273	1-6



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

04 November, 2005 (04.11.05)

Date of mailing of the international search report

15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016227

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

C07D277/66(2006.01)

(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 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ B01J21/18 (2006.01), C01B31/12 (2006.01), C07B61/00 (2006.01), C07C45/36 (2006.01), C07C49/675 (2006.01), C07D231/12 (2006.01), C07D235/18 (2006.01), C07D263/12 (2006.01), C07D263/56 (2006.01), C07D277/66 (2006.01)			
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. ⁷ B01J21/00 (2006.01) - B01J38/74 (2006.01)			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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 (JOIS)			
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 請求の範囲の番号	
A	NAKAMICHI, Natsuki et al., Oxidative Aromatization of 9,10-Dihydroanthracenes Using Molecular Oxygen Promoted by Activated Carbon, J. Org. Chem., 2003.10, Vol. 68, No. 21, p. 8272-8273	1-6	
☐ 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 04.11.2005		国際調査報告の発送日 15.11.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3129