

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3780581号

(P3780581)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J	31/02	(2006.01)	BO1J	31/02	102Z
C07B	61/00	(2006.01)	BO1J	31/02	103Z
C07C	45/46	(2006.01)	C07B	61/00	300
C07C	49/84	(2006.01)	C07C	45/46	
			C07C	49/84	C

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-266626
 (22) 出願日 平成8年9月18日(1996.9.18)
 (65) 公開番号 特開平9-173856
 (43) 公開日 平成9年7月8日(1997.7.8)
 審査請求日 平成15年5月21日(2003.5.21)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-297319
 (32) 優先日 平成7年10月23日(1995.10.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000173924
 財団法人野口研究所
 東京都板橋区加賀1-8-1
 (73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (72) 発明者 古谷 方彦
 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭
 化成工業株式会社内
 (72) 発明者 中嶋 齊
 神奈川県横浜市旭区川島町2950-25
 審査官 廣野 知子

最終頁に続く

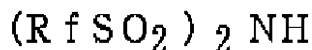
(54) 【発明の名称】 有機化合物の転化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機化合物の酸触媒転化反応に用いる次式で示されるビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド触媒。

【化1】



(但し、Rfは炭素数1から8のパーフルオロアルキル基である。)

【請求項2】

酸触媒転化反応がフリーデル・クラフツ反応である請求項1記載のビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド触媒。

【発明の詳細な説明】

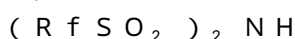
【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機化合物の転化反応に用いられるビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド触媒に関する。詳細には有機化合物の酸触媒転化反応に用いられる下記式で示されるビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド触媒に関する。

【0002】

【化2】



(但し、R f は炭素数 1 から 8 のパーフルオロアルキル基である。)

【0003】

【従来の技術】

従来、有機化合物の転化反応に用いられる酸触媒としてはフリーデル・クラフツ触媒として塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化錫等が、また一般的な硫酸、リン酸等の鉱酸、固体酸としてはシリカ・アルミナやゼオライトがよく知られている。

さらに、工業的に芳香族炭化水素のアルキル化、アシル化反応を行うには塩化アルミニウム、塩化鉄が用いられている。

しかしながら、これら触媒は十分な活性を示さず、特にアシル化反応に用いられている塩化アルミニウム等は反応物等モル以上の触媒量を必要とし、かつ触媒の再使用が難しく、多量の廃触媒が発生する等環境上の大問題を有している。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は有機化合物の転化に有用な酸触媒として広く有効に用いられるとともに環境にやさしい触媒を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討の結果、ビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドが酸触媒として液相における有機物の転化反応に極めて有効であることを見いだしたものである。

特に従来問題の多いアシル化反応触媒としても極めて高活性で有効であることを見だし本発明を完成した。

20

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒であるビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドは最近有機化合物のフッ素化剤の中間原料として、あるいは燃料電池の電解質として用いられることが報告されているが触媒としての利用は知られていない。

【0007】

本発明のパーフルオロアルキルスルホニルイミドとは次式で示される化合物であって、具体例としてはトルフルオロメタンスルホニル基、ペンタフルオロエタンスルホニル基、ヘプタフルオロプロパンスルホニル基、ノナフルオロブタンスルホニル基、ウンデカフルオロペンタンスルホニル基、トリデカフルオロヘキサンスルホニル基、ペンタデカフルオロヘプタンスルホニル基、ヘプタデカフルオロオクタンスルホニル基から選ばれた同一あるいは異なったパーフルオロアルキル基置換のビススルホニルイミドをあげることができる。

30

【0008】

【化3】

$(RfSO_2)_2NH$

(但し、R f は炭素数 1 から 8 のパーフルオロアルキル基である。)

【0009】

本発明触媒の合成法を以下に述べるがこれに限定されるものではない。本発明触媒はパーフルオロアルキルスルホニルハライドとアルカリ金属-ビス(トリメチルシリル)アミドの反応(1)によりビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドアルカリ金属塩とし、ついで該アルカリ塩を強酸性イオン交換樹脂等の水素型固体酸あるいは濃硫酸等で処理(2)することにより合成することができる。

40

【0010】

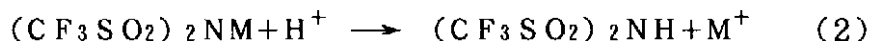
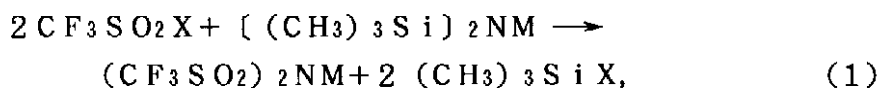
具体的な反応条件としては(1)反応は通常シリルイミドに対して過剰量のスルホニルハロゲナイドを用い、反応温度として $-10 \sim 130$, $10 \sim 120$ 時間反応する。更に前段は $-10 \sim$ 室温で後段は $80 \sim 130$ 条件と反応温度を制御するのが好ましい。(2)反応は濃硫酸で処理する場合は過剰量の硫酸下、反応温度として $0 \sim 100$ 、 $1 \sim 10$ 時間処理し、又、イオン交換で実施する場合はイオン交換体を充填したカラム

50

に通常室温下0.5~5cc/cm²/min程度の流速でイオン交換処理することでイミドに変換できる。

【0011】

【化4】



10

(但し、Xはハロゲン原子、Mはアルカリ金属原子を示している。)

【0012】

有機化合物の酸触媒転化反応とは、例えば、フリーデル・クラフツ反応、ディールス・アルダー反応、異性化、不均化、オレフィンなどの水和、アルコールなどの脱水反応、O-グリコシド化などの脱水縮合反応、重縮合反応などが挙げられる。フリーデル・クラフツ反応にはアルキル化、アシル化、トランスアルキル化、ハロアルキル化、シクロアルキル化、ガッターマンのアルデヒド合成反応、スルホン化、スルホン化、ニトロ化、ハロゲン化などが挙げられる。重縮合反応にはオレフィン類の重合、ジアシルハライドを用いるポリケトン合成、ポリオキシメチレン合成反応などが挙げられる。

20

特にフリーデル・クラフツ反応において従来用いられている触媒の塩化アルミニウムに比べて本発明の触媒は高活性で触媒使用量も少なく、温和な条件で芳香族のアシル化反応などが進行する。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の赤外スペクトルはパーキンエルマ製、1600型赤外分光光度計を用い、NMRデータは日本電子製JNN-EX400型核磁気共鳴装置を用い測定した。

【0014】

参考例1：触媒の調製

30

1.ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム塩の合成

500mlの三口フラスコにリチウムビス(トリメチルシリル)アミド/THF溶液(アルドリッチ製1mol溶液)を200ml入れ、氷冷下撹拌しながらトリフルオロメタンスルホニルクロライド(東京化成製)67.4gを徐々に添加後、室温まで昇温反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾液をロータリーエバポレータによりドライアップし(40~70/15mmHg)、ついで120で6時間真空乾燥後エタノール500ml添加し、78、1時間撹拌処理、ついでろ過、濾液をドライアップし、120で6時間真空乾燥することにより37gの白色粉末状のビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム塩を得た。収率は64mol%であった。

【0015】

40

2.イミドリチウム塩のイミド化

200mlの3つ口フラスコに1で合成したビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム塩30gと35%硫酸36gを入れ、スターラー付きオイルバスにセットし、撹拌下60に昇温し、6.5時間反応させた。反応終了後、反応液を冷却し、次いでジエチルエーテルを毎回各100mlを用い2回抽出した。

【0016】

エーテル抽出層をエバポレータを用いエーテルを除去(95mmHg, 40、30分)、ついで真空乾燥器を用い30、3mmHg, 2時間十分に揮発分を除去した結果、26.6gの無色の液状生成物が得られた。収率約90mol%であった。

50

フロロトリクロロメタンを用い - 50 で再結晶精製した結果、18.3 gの白色粉末生成物が得られた。精製の収率は約70%であった。

【0017】

合成したビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの赤外吸収スペクトルには3508 cm^{-1} (N-H起因)、1197 cm^{-1} (C-F起因)、1338、1140、1060 cm^{-1} (SO₂基起因)に吸収ピークが認められた。

また、¹⁹F-NMRスペクトル(CF₃COOH基準)では-80.6 ppmにCF₃のフッ素に帰属される吸収ピークが認められた。

¹H-NMRスペクトル(TMS基準)では10.8 ppmにNHのプロトンに帰属される吸収ピークが認められた。

10

【0018】

参考例2: ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミドの合成

1. N-トリメチルシリルパーフルオロブタンスルホニルアミドNa塩(A)の合成
滴下ポート付きの300 mlのビーカーに窒素置換後フッ化パーフルオロブタンスルホニル36.2 g (120 mmol)を入れ、攪拌、氷冷下にビス(トリメチルシリル)アミドナトリウム塩の1モル濃度のテトラヒドロフラン溶液60 mlを30分間で滴下し、氷冷下3時間、次いで室温下一夜反応させた。反応液から未反応のフッ化ノナフルオロブタンスルホニルおよびTHF溶媒等を減圧下(60, 30 mmHg → 1 mmHg)に除去し、粗N-トリメチルシリルパーフルオロブタンスルホニルアミドナトリウム塩(A)を得た。

20

【0019】

2. ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミドNa塩(B)の合成

次いでこのAおよびフッ化パーフルオロブタンスルホニル27 g (90 mmol)、ジオキサン35 mlをドライボックスを用い窒素雰囲気下に200 mlのオートクレーブ(テフロン内筒入り)に仕込み攪拌下120, 8時間反応させた。この反応液から未反応のフッ化パーフルオロブタンスルホニル、ジオキサン溶媒等を減圧下(80, 40 mmHg → 1 mmHg)除去し薄茶色固体(B)25 gを得た。収率はおよそ69 mol%であった。

固体(B)の赤外吸収スペクトルは1358 cm^{-1} 、1140 cm^{-1} 、1083 cm^{-1} 近辺にSO₂基に起因する吸収ピークが見られた。

30

【0020】

3. ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド(C)への転化

この固体Bの10 gを水500 mlに溶解させ、強酸性イオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)20 mlを充填したイオン交換カラム(20 mm ガラスカラム)に流し粗イミドの水溶液を得た。この流出液のPHは2.4を示した。この水溶液をロータリーエバポレーターを用いウォータバス温度80, 160 mmHgから60 mmHgの減圧下で水を留去し、8.6 gの薄茶色の固体(C)を得た。Cの0.1 gを水溶液とし0.1規定苛性ソーダ水溶液で滴定した所強酸成分は 1.7×10^{-1} meqであった。

【0021】

4. 高純度精製

固体Cを真空乾燥機を用い60, 1 mmHg下、1時間処理し、次いで高真空下、(105, 6×10^{-2} mmHg)にて昇華させ白色結晶を得た。

この結晶の赤外吸収スペクトルには1358 cm^{-1} 、1140 cm^{-1} 、1083 cm^{-1} 近辺にSO₂基に起因する吸収ピークが見られた。

この結晶の重水素化ジオキサン溶液のH-NMR測定結果は高周波数側へのケミカルシフト12.8 ppm (TMS基準)にイミドのプロトンに帰属される吸収が見られた。また¹⁹F-NMRの測定結果、-4.9 ppm (CF₃)、-37.8 ppm (3位のCF₂)、-45 ppm (2位のCF₂)、-49.9 ppm (1位のCF₂)にFの吸収ピークが確認された。(CFCl₃基準)

40

【0022】

50

参考例 3 : ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミドの合成

1 . N - トリメチルシリルパーフルオロオクタンスルホニルアミド Na 塩 (A) の合成

フッ化パーフルオロブタンズルホニルに代えて、フッ化パーフルオロオクタンスルホニル 40 g (80 mmol) を用いた他は実施例 1 と同様に、攪拌、氷冷下にビス(トリメチルシリル)アミドナトリウム塩の 1 モル濃度のテトラヒドロフラン溶液 30 ml を 30 分間で滴下し、氷冷下 3 時間、次いで室温下一夜反応させた。反応液から未反応のフッ化パーフルオロオクタンスルホニルおよび THF 溶媒等を減圧下 (60 , 30 mmHg - > 1 mmHg) に除去し、粗 N - トリメチルシリルパーフルオロオクタンスルホニルアミドナトリウム塩 (A) を得た。

【 0023 】

2 . ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド Na 塩 (B) の合成

次いでこの A およびフッ化パーフルオロノナンスルホニル 20 g (40 mmol) , ジオキサン 25 ml をドライボックスを用い窒素雰囲気下に 200 ml のオートクレーブ(テフロン内筒入り)に仕込み攪拌下 120 , 8 時間反応させた。この反応液から未反応のフッ化パーフルオロオクタンスルホニル、ジオキサン溶媒等を減圧下 (80 , 40 mmHg - > 1 mmHg) 除去し薄茶色固体 (B) 21 g を得た。収率は 70 mol % であった。

この固体の赤外吸収スペクトルには 1343 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} 近辺に SO_2 基に起因する吸収ピークが見られた。

【 0024 】

3 . ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド (C) への転化

この固体 B の 5 g を水 150 ml とエタノール 150 ml の混合溶媒に溶解させ、水素型の強酸性イオン交換樹脂(アンバーライト IR - 120B) 20 ml を充填したイオン交換カラム(20 mm ガラスカラム)に 3 cc/min の速度で流し粗イミドの水溶液を得た。この流出液の PH は 2.0 を示した。この水溶液をロータリーエバポレーターを用いウォーターバス温度 80 , 160 mmHg から 60 mmHg の減圧下で溶媒を留去し、次いで 80 , 1 mmHg 下で真空乾燥し、薄茶色の固体 (C) 2.4 g を得た。

【 0025 】

C の 54 mg を蒸留水 10 ml に溶解した水溶液の 0.01 N 苛性ソーダ水溶液による滴定の変曲点は強酸に基づき 1 つしか見られず滴定等量は 5.6 cc であった。

また固体 C を重水素化アセトン溶媒中で ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR の測定をした結果、10.5 ppm (TMS 基準) にイミドのプロトンに対応するピークが、-4.9 ppm (CF_3)、-36.9 ppm (1 位の CF_2)、-43.7 から -46.5 ppm (2 - 6 位の CF_2)、-50 ppm (7 位の CF_2) に帰属される吸収ピークが見られた。(CFCl_3 基準)

【 0026 】

【 実施例 】

実施例においてガスクロマトグラフは島津製作所製 GC - 7A を用い、FID 検出、カラム充填剤はシリコン DC - 550 を用いた。

【 0027 】

実施例 1

アシル化反応

参考例 1 で合成したビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを触媒に用いアニソールの無水酢酸によるアセチル化反応を行った。

冷却管を取り付けた 50 ml の三口フラスコにアニソール 2.16 g , 無水酢酸 4.12 g , 溶媒としてアセトニトリルを 20 ml 加え、スターラー付きオイルバスに設置した。オイルバスを加熱し所定温度 (70) に達した時点で触媒をアニソールに対して 20 mol % 添加し、アセチル化反応を行った。反応温度 70 、2 時間反応時の反応液をガスクロマトグラフを用い分析した。結果アニソールの転化率は 95 % でメトキシアセトフ

10

20

30

40

50

エノンの選択率は98%（アニソール基準）であった。

【0028】

実施例2

反応条件を70℃、触媒比2mol%とした以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率54%で選択率は100%であった。

【0029】

実施例3

反応条件を30℃、触媒比5mol%とした以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率44%で選択率は100%であった。

【0030】

実施例4

触媒として参考例2で合成したビス（パーフルオロブタンシルホニル）イミドを用い、反応温度を30℃、触媒比を5mol%とし実施例1と同様に反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率42%で選択率は100%であった。

【0031】

実施例5

触媒として参考例2で合成したビス（パーフルオロブタンシルホニル）イミドを用い、反応温度を70℃、触媒比を5mol%とし実施例1と同様に反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率62%で選択率は99%であった。

【0032】

実施例6

触媒として参考例3で合成したビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミドを用い、反応温度を30℃、触媒比5mol%として実施例1と同様に反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率43%で選択率は99%であった。

【0033】

実施例7

触媒として参考例3で合成したビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミドを用い、反応温度を70℃、触媒比5mol%として実施例1と同様に反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率60%で選択率は99%であった。

【0034】

実施例8

参考例2で合成したビス（パーフルオロブタンシルホニル）イミドを触媒に用いアニソールの酢酸によるアセチル化反応を行った。

無水酢酸に代えて酢酸2.4gを用い、反応温度70℃、触媒比20mol%として実施例1と同様に反応を行った。1時間反応の結果はアニソールの転化率20%でメトキシアセトフェノンの選択率は99%（アニソール基準）であった。

【0035】

比較例1

触媒として従来用いられている無水塩化アルミニウムを20mol%用いた以外は、実施例1と同様の条件で反応を行った。反応温度70℃、反応時間2時間のアニソールの転化率は1%未満と極めて低転化率であった。

【0036】

比較例2

触媒の添加量をアニソールと等モル用いた以外は比較例1と同様の条件で反応を行った。反応温度70℃、反応時間2時間のアニソールの転化率は60%で選択率は98%であった。

【0037】

【発明の効果】

極めて高活性の触媒であり、少量の使用で有効である。更に廃触媒の副生が少なく、環境保全への寄与も大である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-246338(JP,A)
特開平09-176171(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

C07B 61/00

C07C 45/46

C07C 49/84

CA(STN)