

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4047976号
(P4047976)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

(51) Int. Cl.	F I
C07F 5/00 (2006.01)	C O 7 F 5/00 D
B01J 31/02 (2006.01)	C O 7 F 5/00 F
C08B 37/16 (2006.01)	C O 7 F 5/00 G
	B O 1 J 31/02 Z
	C O 8 B 37/16

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-201495	(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
(22) 出願日	平成10年7月16日(1998.7.16)	(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
(65) 公開番号	特開平11-322758	(72) 発明者	錦戸 條二 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
(43) 公開日	平成11年11月24日(1999.11.24)	(72) 発明者	中島 斉 神奈川県横浜市旭区川島町2950-25
審査請求日	平成17年7月6日(2005.7.6)	審査官	前田 憲彦
(31) 優先権主張番号	特願平10-88243		
(32) 優先日	平成10年3月18日(1998.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シクロデキストリン含有物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シクロデキストリンに下記(1)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希土類塩を加えて得られる、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩分子がシクロデキストリン1個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物を含む求核性試薬反応用触媒。



(ここで、Rfは炭素数2~8のパーフルオロアルキル基を示し、Mはイッテルビウム、ランタン、スカンジウム、イットリウムのいずれかから選ばれる希土類元素を示しnはM元素の原子価に等しい数値を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ルイス酸を含有する新規なシクロデキストリン含有物およびそれを含む求核性試薬反応用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

シクロデキストリンは種々の無機化合物および有機化合物と相互作用をすることが知られている。この相互作用によりシクロデキストリンおよび上記無機化合物、有機化合物の性質が変化を受け、これを利用した応用研究が食品、医薬品、化粧品分野のみならず衣、

食、住の分野でも進められている。

一方、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの希土類塩はルイス酸性を示す。しかしながら、該希土類塩は水、有機溶媒中ではオイル状あるいはゲル状になったり、吸湿性があり取り扱い難い等ルイス酸触媒として使用する際に反応系からの分離、再使用に困難が伴い、工業的実用性の面で問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、取り扱いが容易で、水、有機溶媒との分離が簡便で、かつ再使用が可能な、環境にやさしいルイス酸を含む固体シクロデキストリン含有物、およびそれを含む求核性試薬反応用触媒を提供することを目的とするものである。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、取り扱いが容易な固体ルイス酸触媒を得るべく、鋭意検討した結果、新規な、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩のシクロデキストリン含有物を見いだした。さらに、該シクロデキストリン含有物は有効な固体触媒となることから求核性試薬の反応に適用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、

1. シクロデキストリンに下記(1)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希土類塩を加えて得られる、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩分子がシクロデキストリン1個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物を含む求核性試薬反応用触媒。

20

$$[(RfSO_2)_2N]_nM \quad (1)$$

(ここで、Rfは炭素数2~8のパーフルオロアルキル基を示し、Mはイッテルビウム、ランタン、スカンジウム、イットリウムのうちから選ばれる希土類元素を示しnはM元素の原子価に等しい数値を示す)

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で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希土類塩は下記(1)式で示されるものである。

30

$$[(RfSO_2)_2N]_nM \quad (1)$$

式中、Rfは、炭素数2以上のパーフルオロアルキル基を示すが、好ましくは炭素数2~20のパーフルオロアルキル基である。例えばペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基などを挙げることができる。

また、Mは希土類元素を示し、ランタン系列元素、スカンジウム、およびイットリウムが挙げられる。

【0007】

本発明で用いられるシクロデキストリンとしては、 α 、 β 、 γ -シクロデキストリンおよび δ 、 ϵ -シクロデキストリン誘導体である。該シクロデキストリン誘導体はグリコシル、マルチシル、ガラクトシル、マンノシル基の結合した分岐シクロデキストリンやメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基等を化学結合したシクロデキストリン誘導体さらにはシクロデキストリンの水酸基を架橋した、例えばエピクロルヒドリンとの共オリゴマー、コポリマーが挙げられる。その他にはシリカゲル等にスペーサーを介してシクロデキストリンを化学結合した誘導体を用いることもできる。

40

【0008】

本発明のシクロデキストリン含有物はビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩分子がシクロデキストリン1個に対して0.001~3個の割合で含むものであり、好ましくは0.01~2個、さらに好ましくは0.02~1個含むものである。

50

本発明のルイス酸含有シクロデキストリン含有物の製造方法としては、例えば、シクロデキストリンの水溶液にビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくは水溶性有機溶媒に可溶化した該金属塩の溶液を添加し、室温下、攪拌しながら沈殿してくる固体を取得し、水もしくは有機溶媒で洗滌後、加熱真空乾燥することにより得ることができる。

【0009】

また、別法としては、シクロデキストリンに少量の水を加え、ペースト状として、これにビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を加えて、充分攪拌し、加熱真空乾燥することにより得ることもできる。水不溶性のシクロデキストリン誘導体の場合は、シクロデキストリン誘導体の水懸濁液にビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩を添加し、充分攪拌し、その後濾取し、水で洗滌した後、加熱真空乾燥することにより得ることができる。

10

【0010】

このようにして得られたシクロデキストリン含有物は、吸湿性もなく、水、低極性有機溶媒には難溶性の取り扱い易い固体である。従って、該固体シクロデキストリン含有物をルイス酸触媒として使用する際、反応系からの分離、再使用が容易となる。

該シクロデキストリン含有物は、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩とシクロデキストリンとの相互作用が認められる場合が多い。

【0011】

本発明のルイス酸を含むシクロデキストリン含有物は、求核性試薬反応用の触媒として利用が可能である。ここで求核性試薬とはシクロデキストリン含有物の希土類元素陽イオンと親和性を有し、配位を形成するものであればよく、例えば酸素、窒素等の元素を有する化合物である。具体的にはケトン、アルデヒド、ニトリル、ケテン、酸無水物、エステル、ラクトン、エーテル、アルコール、フェノール、カルボン酸、ニトロ化合物等の化合物群である。その他、希土類元素陽イオンと親和性があり、配位できる求核性のオレフィン等の化合物が挙げられる。反応例としては求核性試薬を用いた反応であればよい。例えば、ディールス-アルダー反応、マイケル反応、フリーデル-クラフト反応、アルドール反応、エステル化反応、エステル交換反応、マンニッヒタイプ反応等が挙げられる。さらにはオレフィン類の重合等への応用が可能である。

20

【0012】

本発明のシクロデキストリン含有物を触媒として使用する際には、通常の固体触媒を用いる形態を液相反応、気相反応のいずれにおいて適宜選択して使用できる。液相の場合の反応媒体としては、汎用される有機溶媒あるいは水との混合溶媒が用いられる。好ましくは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、フッ素あるいはハロゲン元素で置換された脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が用いられる。

30

【0013】

触媒の添加量は、反応基質に対してシクロデキストリン含有物中のビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩として0.0001倍mol~10倍molを使用することができる。好ましくは0.01倍mol~5倍molである。本発明の触媒の使用温度は200以下が多用され、好ましくは-80~170である。

40

反応時間は、シクロデキストリン含有物の添加量および該含有物のビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩の含量さらには反応温度等により異なるが、数分から72時間が好ましく用いられる。

液相反応の場合、反応媒体となる有機溶媒は、シクロデキストリン含有物に対して重量比で1以上が好ましく、さらに好ましくは2~1000倍である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例における¹H-NMRは日本電子社製JNN-EX400型核磁気共鳴測定装置を、赤外吸収スペクトルはパーキンエルマ社製1600型赤外分光光度計を、X線回折はC

50

u, K - アルファを光源として理学電気社製 R I N T - 2 5 0 0 X 線回折装置を用いて測定した。また、蛍光 X 線分析装置はフィリップス社製 P h i l i p s P W 2 4 0 0 を、プラズマ発光分析装置はサーモザーレルアッシュ社製 I R I S - A P を用いて測定した。

【 0 0 1 5 】

< 合成例 1 >

・ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドのイッテルビウム塩の合成

ビストリメチルシリルアミドナトリウム塩とパーフルオロブタンスルホニルフルオリドより合成したビスパーフルオロブタンスルホニルイミド 5 g を蒸留水 1 5 m l とアセトニトリル 1 0 m l の混合溶媒に溶解させた溶液に炭酸イッテルビウム 1 . 0 g を添加し攪拌下、6 0 °C、1 時間反応させた。次いで濾過により未反応の炭酸イッテルビウムを除去し、濾液からロータリーエバポレータを用い溶媒を除去後 1 2 0 °C、1 m m H g、1 時間真空乾燥し、白色粉末状のトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] イッテルビウム塩 5 . 3 g を得た。合成したトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] イッテルビウム塩の赤外吸収スペクトルは、1 3 5 7 c m⁻¹、1 1 4 1 c m⁻¹、1 0 8 9 c m⁻¹ 近辺に S O₂ 基および C - F 基に帰属する吸収ピークが見られた。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) : F / S / Y b = 5 5 / 5 . 8 / 1 原子比 (5 4 / 6 / 1)

10

【 0 0 1 6 】

< 合成例 2 >

・ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドのイットリウム塩の合成

炭酸イッテルビウムに替えて炭酸イットリウム 0 . 7 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にビスパーフルオロブタンスルホニルイミド 5 g と反応させて白色粉末状のトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] イットリウム塩 5 . 1 g を得た。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) : F / S / Y = 5 4 / 5 . 9 / 1 原子比 (5 4 / 6 / 1)

20

< 合成例 3 >

・ビスパーフルオロオクタンスルホニルイミドのランタン塩の合成

ビストリメチルシリルアミドナトリウム塩とパーフルオロオクタンスルホニルフルオリドより合成したビスパーフルオロオクタンスルホニルイミドと炭酸ランタンとを合成例 1 と同様に反応させ、トリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタンを得た。該ランタン塩の赤外吸収スペクトルは、1 3 3 2 c m⁻¹、1 1 5 2 c m⁻¹、1 2 0 2 c m⁻¹、1 0 8 6 c m⁻¹ 近辺に S O₂ 基および C - F 基に帰属する吸収ピークが見られた。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) : F / S / L a = 1 0 1 / 6 . 1 / 1 原子比 (1 0 2 / 6 / 1) を示した。

30

【 0 0 1 7 】

< 合成例 4 >

・ビスパーフルオロオクタンスルホニルイミドのイットリウム塩の合成

炭酸ランタンに替えて炭酸イットリウムを用いた以外は、合成例 3 と同様に、パーフルオロオクタンスルホニルイミドと反応させて、白色粉末状の該イミドのイットリウム塩を得た。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) : F / S / Y = 1 0 1 / 6 . 1 / 1 原子比 (1 0 2 / 6 / 1) を示した。

40

< 合成例 5 >

・ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドのスカンジウム塩の合成

ビストリメチルシリルアミドナトリウム塩とパーフルオロブタンスルホニルフルオリドより合成したビスパーフルオロブタンスルホニルイミドと、酢酸スカンジウムを合成例 1 と同様に反応させ、トリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] スカンジウム塩を得た。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) : F / S / S c = 5 4 / 5 . 9 / 1 原子比 (5 4 / 6 / 1) を示した。

【 0 0 1 8 】

< 合成例 6 >

50

・ビスパーフルオロオクタンスルホニルイミドのスカンジウム塩の合成

ビストリメチルシリルアミドナトリウム塩とパーフルオロオクタンスルホニルフルオリドより合成したビスパーフルオロブタンスルホニルイミドと、酢酸スカンジウムを合成例 1 と同様に反応させ、トリス〔ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド〕スカンジウム塩を得た。蛍光 X 線分析による組成分析(括弧内は理論値) : F / S / Sc = 102 / 5.9 / 1 原子比(102 / 6 / 1)を示した。

【0019】

【実施例 1】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 85 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス〔ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド〕イッテルビウム塩 3.0 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80℃、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこない、白色固体 2.3 g を得た。

10

この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2937 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収とイッテルビウム塩由来の 1357 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水中 80℃ で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、- シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.05 ppm にピークが出現した(TMS 基準)。X 線回折装置により回折角(2 θ)の測定をおこなった。- シクロデキストリン単独で見られる 2 θ の回折ピークは消失し、イッテルビウム塩にも見られない 12.0, 13.3, 15.2, 17.5, 20.0, 24.1 deg. の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は 4.7 重量%であった。

20

【0020】

上記方法で合成したトリス〔ビス(パーフルオロブタンスルホニルイミド)イッテルビウム塩〕のシクロデキストリン含有物である白色固体 1 g、メチルビニルケトン 620 μl 、2,3-ジメチルブタジエン 560 μl を塩化メチレン 10 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 15 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は 89% であった。

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下、60℃にて加熱真空乾燥した白色固体 1 g とメチルビニルケトン 620 μl 、2,3-ジメチルブタジエン 560 μl を塩化メチレン 10 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 16 時間攪拌反応させた。反応生成物である 5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は 90% であった。

30

【0021】

【実施例 2】

実施例 1 で合成されたトリス〔ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド〕イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 1.5 g と安息香酸無水物 1330 mg、エタノール 500 μl をトルエン 20 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 7 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は 94% であった。

40

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後トルエン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60℃にて加熱真空乾燥した白色固体 1.5 g と安息香酸無水物 1330 mg、エタノール 500 μl をトルエン 20 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 7 時間攪拌反応させた。反応生成物である安息香酸エチルの収率は 92% であった。

【0022】

【実施例 3】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 85 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス〔ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド〕イッテルビウム塩 1.4 g を加え、室温下 3 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80℃、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.3 g

50

を得た。

【0023】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2935 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収とイッテルビウム塩由来の 1357 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水中 80°C で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.05 ppm にピークが出現した(TMS基準)。X線回折装置により回折角(2θ)の測定をおこなった。 β -シクロデキストリン単独で見られる 2θ の回折ピークは消失し、イッテルビウム塩にも見られない $12.0, 13.3, 15.2, 17.5, 20.0, 24.1\text{ deg.}$ の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は 2.9% であった。

10

【0024】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニルイミド)]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 2 g と安息香酸無水物 1330 mg 、エタノール $500\ \mu\text{l}$ をトルエン 30 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて11時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は 86% であった。

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後トルエン 5 ml で洗滌し、 1 mmHg 以下で 60°C にて加熱真空乾燥した白色固体 2.0 g と安息香酸無水物 1330 mg 、エタノール $500\ \mu\text{l}$ をトルエン 30 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて11時間攪拌反応させた。反応生成物である安息香酸エチルの収率は 85% であった。

20

【0025】

【実施例4】

実施例1で合成されたトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニルイミド)]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 1.5 g と酢酸ベンジル $710\ \mu\text{l}$ 、エタノール $1600\ \mu\text{l}$ を塩化メチレン 40 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて48時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析し、酢酸エチルの収率は 79% であった。

【0026】

【実施例5】

β -シクロデキストリン 1.7 g を水 120 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]イッテルビウム塩 0.6 g を加え、室温下3時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、 80°C 、3時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥を行ない、白色固体 2.0 g を得た。

30

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2933 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収とイッテルビウム塩由来の 1357 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80°C で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は 1.8% であった。

40

【0027】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 0.7 g 、N-ベンジリデンアニリン 920 mg 、メチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 1000 mg を塩化メチレン 25 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて6時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析し、メチル3-アニリノ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオネートの収率は 71% であった。

【0028】

【実施例6】

50

- シクロデキストリン 1.5 g を水 90 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタン塩 3.9 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80 °C、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥を行なった。白色固体 2.1 g を得た。

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、- シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1029 cm^{-1} の特性吸収とランタン塩由来の 1207 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80 °C で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、- シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。X 線回折装置により回折角 (2θ) の測定をおこなった。- シクロデキストリン単独で見られる 2θ の回折ピークは消失し、ランタン塩にも見られない $12.0, 13.4, 15.3, 17.6, 20.3, 24.2\text{ deg}$ の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるランタンの含量は 2.4 重量%であった。

【0029】

上記方法で合成したトリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタン塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 2.0 g、メチルビニルケトン 620 μl 、2,3-ジメチルブタジエン 560 μl をジクロロエタン 15 ml に添加し、懸濁状態にて 40 °C で 10 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は 82% であった。

【0030】

【実施例 7】

- シクロデキストリン 0.7 g を水 40 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタン塩 0.9 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、80 °C、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 1.3 g を得た。

【0031】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1029 cm^{-1} の特性吸収とランタン塩由来の 1207 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80 °C で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、- シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。X 線回折装置により回折角 (2θ) の測定をおこなった。- シクロデキストリン単独で見られる 2θ の回折ピークは消失し、ランタン塩にも見られない $12.0, 13.4, 15.3, 17.6, 20.3, 24.2\text{ deg}$ の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるランタンの含量は 2.2 重量%であった。

上記方法で合成されたトリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタン塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 1.3 g と安息香酸無水物 1330 mg、エタノール 500 μl をトルエン 20 ml に添加し、懸濁状態にて 50 °C で 4 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は 91% であった。

【0032】

【実施例 8】

- シクロデキストリン 1.4 g を水 80 ml に室温下溶解する。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) イミド] ランタン塩 0.6 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、80 °C、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこない、白色固体 1.8 g を得た。

【0033】

10

20

30

40

50

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2933 cm^{-1} および 1029 cm^{-1} の特性吸収とランタン塩由来の 1216 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80° で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した(TMS基準)。X線回折装置により回折角(2θ)の測定をおこなった。 β -シクロデキストリン単独で見られる 2θ の回折ピークは消失し、ランタン塩にも見られない $12.0, 13.4, 15.3, 17.6, 20.3, 24.2\text{ deg.}$ の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるランタンの含量は 1.2 重量%であった。

【0034】

10

【実施例9】

β -シクロデキストリン 2.7 g を水 160 ml に室温下溶解する。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]ランタン塩 0.6 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成する。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、 80° 、 3 時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.7 g を得た。

【0035】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2932 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収とランタン塩由来の 1217 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80° で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した(TMS基準)。X線回折装置により回折角(2θ)の測定をおこなった。 β -シクロデキストリン単独で見られる 2θ の回折ピークは消失し、ランタン塩にも見られない $6.4, 12.2, 15.0, 15.3, 16.1, 18.1, 24.5\text{ deg.}$ の新回折ピークが見られた。プラズマ発光分析によるランタンの含量は 0.8 重量%であった。

20

【0036】

【実施例10】

実施例1で合成されたトリス[ビス(パーフルオロブタンズルホニル)イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 0.1 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0° において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、メチル 3 -トリメチルシリルオキシ- $2, 2$ -ジメチル- 3 -フェニルプロピオネートの収率は 79% であった。

30

【0037】

【実施例11】

実施例1で合成されたトリス[ビス(パーフルオロブタンズルホニル)イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体 0.3 g 、 N -ベンジリデンアニリン 920 mg 、メチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 1000 mg をオクタフルオロトルエン 10 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 3 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析し、メチル 3 -アニリノ- $2, 2$ -ジメチル- 3 -フェニルプロピオネートの収率は 73% であった。

40

【0038】

【実施例12】

β -シクロデキストリン 2.6 g を水 180 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンズルホニル)イミド]イットリウム塩 0.9 g を加え、室温下 3 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、 80° 、 3 時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 3.0 g を得た。

プラズマ発光分析によイットリウムの含量は 1.9 重量%であった。上記方法で合成され

50

たトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イットリウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体3.0gと安息香酸無水物1330mg, エタノール500 μ lを塩化メチレン40mlに添加し、室温下、懸濁状態にて17時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は86%であった。

【0039】

【実施例13】

- シクロデキストリン2.7gを水160mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩0.6gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.2gを得た。

プラズマ発光分析によるスカンジウムの含量は0.8重量%であった。上記方法で合成されたトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体2.0gと安息香酸無水物1330mg, エタノール500 μ lを塩化メチレン20mlに添加し、室温下、懸濁状態にて12時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は89%であった。

【0040】

【実施例14】

- シクロデキストリン1.7gを水15mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]イッテルビウム塩3.0gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.6gを得た。

プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は4.6重量%であった。上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体1.5g、メチルビニルケトン620 μ l、2,3-ジメチルブタジエン560 μ lを塩化メチレン10mlに添加し、室温下、懸濁状態にて15時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は86%であった。

【0041】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン5mlで洗滌、真空乾燥した白色固体1.4gとメチルビニルケトン620 μ l、2,3-ジメチルブタジエン560 μ lを塩化メチレン20mlに添加し、室温下、懸濁状態にて20時間攪拌反応させた。反応生成物である5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は88%であった。

【0042】

【実施例15】

- シクロデキストリン1.5gを水85mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩3.0gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.6gを得た。

プラズマ発光分析によるスカンジウムの含量は4.8%であった。上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩のシクロデキストリン含有物である白色固体1.0g、メチルビニルケトン620 μ l、2,3-ジメチルブタジエン560 μ lを塩化メチレン10mlに添加し、室温下、懸濁状態にて7時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は89%であった。

【 0 0 4 3 】

【実施例 1 6】

- シクロデキストリンのエピクロルヒドリン共重合体（アルドリッチ社製）750 mg を水 10 ml 中に添加し、トリス[ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミド]イッテルビウム塩 1.5 g を加え、4 時間攪拌した。濾過により不溶物を取得し、60℃、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。その結果、2.0 g の固体が得られた。この固体の赤外吸収スペクトルは、イッテルビウム塩由来の 1357 cm^{-1} 等の特性吸収が見られた。プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は 5.7 重量%であった。

【 0 0 4 4 】

上記方法で合成されたトリス[ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物である固体 2.0 g と安息香酸無水物 1330 mg, エタノール 500 μl を塩化メチレン 15 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 9 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は 87% であった。

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60℃ にて加熱真空乾燥した固体 2.0 g と安息香酸無水物 1330 mg, エタノール 500 μl を塩化メチレン 15 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 9 時間攪拌反応させた。反応生成物である安息香酸エチルの収率は 85% であった。

【 0 0 4 5 】

【実施例 1 7】

実施例 16 で合成されたトリス[ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物である固体 0.5 g をベンズアルデヒド 510 μl 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0℃ において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、メチル 3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオネートの収率は 75% であった。

【 0 0 4 6 】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60℃ にて加熱真空乾燥した固体 0.5 g をベンズアルデヒド 510 μl 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、メチル 3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオネートの収率は 73% であった。全く同様の操作で 3 回目、4 回目の反応を繰り返しおこなった結果、メチル 3 - トリメチルシリルオキシ - 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオネートの収率は各々 74%、76% であった。

【 0 0 4 7 】

【実施例 1 8】

実施例 16 において合成されたトリス[ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミド]イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物である固体 1.0 g、メチルビニルケトン 620 μl 、2, 3 - ジメチルブタジエン 560 μl をジクロロエタン 10 ml に添加し、懸濁状態にて 45℃、9 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5 - アセチル - 2, 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 88% であった。

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後ジクロロエタン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60℃ にて加熱真空乾燥した固体 1.0 g とメチルビニルケトン 620 μl 、2, 3 - ジメチルブタジエン 560 μl をジクロロエタン 10 ml に添加し、懸濁状態にて 45℃、9 時間攪拌反応させた。反応生成物である 5 - アセチル - 2, 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 90% であった。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明のルイス酸を含むシクロデキストリン含有物は、取り扱いが容易で、水、有機溶媒との分離が簡便で、かつ再使用が可能な環境にやさしいものである。特に、該シクロデキストリン含有物は、求核性試薬の反応触媒としての反応活性に優れたものであり、しかも該反応系からの回収、再使用が容易であり、産業上、大いに有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-176171(JP,A)
特開平11-246564(JP,A)
特表平09-500115(JP,A)
特開平06-033049(JP,A)
特表平02-502820(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 5/00
B01J 31/00
C08B 37/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)