

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4081270号
(P4081270)

(45) 発行日 平成20年4月23日(2008.4.23)

(24) 登録日 平成20年2月15日(2008.2.15)

(51) Int. Cl.	F 1	
BO1J 31/02 (2006.01)	BO1J 31/02	103Z
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300
CO7D 313/04 (2006.01)	CO7D 313/04	
CO7D 313/08 (2006.01)	CO7D 313/08	
CO7F 7/22 (2006.01)	CO7F 7/22	N

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-391285 (P2001-391285)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成13年12月25日(2001.12.25)		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(65) 公開番号	特開2003-190804 (P2003-190804A)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成15年7月8日(2003.7.8)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成16年12月17日(2004.12.17)	(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 旭化成株式会社内
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係わる特許出願(平成13年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		審査官	牟田 博一

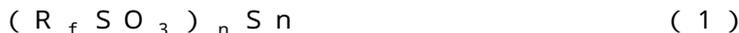
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケトン化合物の酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いる触媒であって、下記式(1)、(2)および(3)で示されるルイス酸触媒から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とするケトン化合物の酸化触媒。



(式中、 R_f は、炭素数2以上の全フッ素置換炭化水素基、 n は2または4)

【請求項2】

ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いる触媒組成物であって、請求項1記載の酸化触媒と、全フッ素置換炭化水素およびそれが部分置換された炭化水素から選ばれた少なくとも1種のフッ素化合物媒体(A)と、前記フッ素化合物媒体(A)と相分離する非フッ素化合物媒体(B)とを包含することを特徴とするケトン化合物の酸化触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いるルイス酸触媒およびその組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

ケトン化合物をエステル化合物またはラクトン化合物へ変換する酸化反応はバイヤーピリガー反応として知られている。一般には、過酸または過酸化水素による酸化方法等が知られている。過酸は安全性の問題があり、使用が制限される。一方、過酸化水素は、高濃度水溶液では爆発の危険をともなうが、30%程度の濃度では爆発の危険も少なく、かつ、酸化後は水になり、環境に優しい酸化剤である。

【 0 0 0 3 】

過酸化水素による酸化には酸触媒等が一般に使用されるが、エステル、特にラクトンでは、水の影響による副反応生成物が問題となる。反応系から水を除去しながら反応させる方法も提案されているが（特開平8-59649号公報）、過酸化水素の高濃度化にともなう爆発の危険の問題を抱えていた。さらにルイス酸による、シクロヘキサノンからε-カプロラクトンの過酸化水素酸化が知られているが、この方法は低収率であった（特開2000-256348号公報）。

10

【 0 0 0 4 】

さらに、酸化触媒をリサイクル再使用できることも環境問題を含めて工業的には重要な課題である。

【 0 0 0 5 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は、ケトン化合物の過酸化水素水による酸化反応に用いる触媒として、優れた活性を有し、高選択性を有する触媒およびリサイクル可能な触媒組成物を提供することである。

20

【 0 0 0 6 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者は、ケトン化合物から、環境にやさしい過酸化水素水を酸化剤に用いて、エステルまたはラクトン化合物を製造するに際し、高活性、かつ、高選択性を有する触媒を鋭意検討した結果、ルイス酸として活性の高いスルホスルホン酸の錫塩、スルホニルイミドの錫塩およびスルホニルメチドの錫塩を見出し、さらには、前記の触媒と、フッ素化合物媒体（A）と、非フッ素化合物媒体（B）との共存下に酸化反応を行うことにより、ルイス酸触媒の活性低下もなく、ルイス酸触媒をリサイクル使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

1) ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いる触媒であって、下記式(1)、(2)および(3)で示されるルイス酸触媒から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とするケトン化合物の酸化触媒。



(式中、 R_f は、炭素数2以上の全フッ素置換炭化水素基、 n は2または4)

40

2) ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いる触媒組成物であって、請求項1記載の酸化触媒と、全フッ素置換炭化水素およびそれが部分置換された炭化水素から選ばれた少なくとも1種のフッ素化合物媒体（A）と、前記フッ素化合物媒体（A）と相分離する非フッ素化合物媒体（B）とを包含することを特徴とするケトン化合物の酸化触媒組成物。

【 0 0 0 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で触媒として用いられる、下記式(1)、(2)および(3)で示される化合物は、各々、スルホン酸の錫塩、スルホニルイミドの錫塩、スルホニルメチドの錫塩である。

50



(式中、 R_f は、炭素数 2 以上の全フッ素置換炭化水素基、 n は 2 または 4)

式中、 R_f は、炭素数 2 以上、好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは 4 ~ 15、最も好ましくは 6 ~ 12 の範囲の、全フッ素置換炭化水素基である。

【0009】

全フッ素置換炭化水素基は、炭化水素基に結合している水素原子の全てがフッ素元素で置換された炭化水素基であって、炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

全フッ素置換炭化水素基の具体例としては、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロヘキサデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロノナデシル基、パーフルオロエイコシル基等が挙げられる。

【0012】

なお、一般式 (1)、(2) および (3) の各化合物中の R_f 基は、すべて同じであってよいし、複数の種類の R_f 基から構成されていてもよい。錫は、2 価または 4 価のものが使用される。

本発明のルイス酸触媒は、塩化アルミニウム、四塩化チタン、三フッ化ホウ素等の従来のルイス酸に比べて高活性である。本発明においては、反応活性の点から式 (2) および (3) で表されるルイス酸触媒が好ましい。

【0013】

本発明のフッ素化合物媒体 (A) とは、全フッ素置換炭化水素またはそれが部分置換された炭化水素である。

全フッ素置換炭化水素は、炭化水素に結合している水素原子の全てがフッ素元素で置換された炭化水素であって、炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等が挙げられる。

全フッ素置換炭化水素の例としては、例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロデカン、パーフルオロウンデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロデカリン等を挙げることができる。

【0014】

全フッ素置換炭化水素が部分置換された炭化水素としては、全フッ素置換炭化水素のフッ素原子の一部が水素原子や塩素原子で置換されたもの、全フッ素置換炭化水素の骨格に酸素原子や窒素原子、さらには炭素-炭素二重結合を含んだ構造、またはそれらの構造を組み合わせた構造等が例示される。全フッ素置換炭化水素が部分置換された炭化水素中における、前記の置換基 (または置換構造) の数は、もとの全フッ素置換炭化水素中のフッ素原子の数に対して、好ましくは 30% 以下、より好ましくは 20% 以下、最も好ましくは 10% 以下である。

【0015】

全フッ素置換炭化水素が部分置換された炭化水素の例としては、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、パーフルオロ-2,3,5-トリメチルヘキセン等が挙げられる。

全フッ素置換炭化水素とそれが部分置換された炭化水素を較べた場合、使用条件にもよるが、触媒相と生成物相の分離性の点から、全フッ素置換炭化水素溶媒の方が好ましい場合

10

20

30

40

50

が多い。全フッ素置換炭化水素およびそれが部分置換された炭化水素の性状としては、使用条件下で液体であれば制約は無いが、好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、最も好ましくは炭素数 6 ~ 15 の範囲のものが使用される。

【0016】

フッ素化合物媒体 (A) は、上記の各種媒体を単独で用いても、混合して用いてもよい。

本発明に用いられる非フッ素化合物媒体 (B) は、前記のフッ素化合物媒体 (A) と相分離する非フッ素化合物媒体 (以下、非フッ素化合物媒体 (B)、という) であれば、限定されるものではない。

このような媒体としては、脂肪族または脂環式炭化水素、フッ素以外のハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、フッ素以外のハロゲン化芳香族炭化水素、エステル化合物、エーテル化合物等が挙げられる。

【0017】

脂肪族または脂環式炭化水素としては、通常、炭素数 5 ~ 20、好ましくは 5 ~ 16 の脂肪族炭化水素、より好ましくは炭素数 7 以上、最も好ましくは炭素数 8 ~ 16 の直鎖状化合物もしくは分岐状化合物、または炭素数 5 ~ 16 の環式化合物が用いられる。このような化合物として、例えば、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、nヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

【0018】

フッ素以外のハロゲン化脂肪族炭化水素としては、室温で液状であれば、炭素数およびハロゲンの置換数には限定はないが、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化脂肪族炭化水素が用いられる。このような化合物として、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブロムエタン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素が好ましい。このような化合物として、例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼンのアルキル基置換ベンゼン等を挙げることができる。

【0019】

フッ素以外のハロゲン化芳香族炭化水素としては、ハロゲンの置換数に特に限定はないが、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のハロゲン化芳香族炭化水素が用いられる。このような化合物として、例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロトルエン等を挙げることができる。

エステル化合物として、エステル基のカルボニルの炭素を除いた炭素数 5 ~ 20、一般には飽和炭化水素を含む炭素数 5 ~ 16 のエステル化合物も用いられるが、好ましくは直鎖状化合物もしくは分岐状化合物、または環式化合物の飽和炭化水素もしくは芳香族炭化水素を含む炭素数 6 以上、より好ましくは炭素数 7 ~ 16 のエステル化合物が用いられる。

【0020】

このような化合物として、例えば酢酸 n-ブチル、酢酸 iso-ブチル、酢酸 tert-ブチル、酢酸 n-ペンチル、酢酸 iso-ペンチル、酢酸 n-ヘキシル、酢酸 n-ヘプチル、酢酸 n-オクチル、酢酸 n-ノニル、酢酸 n-デシル、酢酸 n-ドデシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸 n-ブチル、プロピオン酸 iso-ブチル、プロピオン酸 tert-ブチル、プロピオン酸 n-ペンチル、プロピオン酸 iso-ペンチル、プロピオン酸 n-ヘキシル、プロピオン酸 n-ヘプチル、プロピオン酸 n-オクチル、プロピオン酸 n-ノニル、プロピオン酸 n-デシル、プロピオン酸 n-ドデシル、プロピオン酸シクロヘキシル、プロピオン酸ベンジル、酪酸 n-プロピル、酪酸 n-ブチル、酪酸 iso-ブチル、酪酸 tert-ブチル、酪酸 n-ペンチル、酪酸 iso-ペンチル、酪酸 n-ヘキシル、酪酸 n-ヘプチル、酪酸 n-オクチル、酪酸 n-ノニル、酪酸 n-デシル、酪酸 n-ドデシル、酪酸シクロヘキシル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル等を挙げることができる。

【0021】

10

20

30

40

50

エーテル化合物として、炭素数 3 ~ 15 の直鎖状または分岐状の飽和炭化水素を有するものも用いられる。この飽和炭化水素は、好ましくは炭素数 4 以上、より好ましくは炭素数 6 ~ 15 である。

エーテル化合物として、その他に、炭素数 4 以上の環状のエーテル化合物、炭素数 6 以上の芳香族炭化水素を含むエーテル化合物が用いられる。このような化合物として、例えば、ジプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジオキサン、フラン、アニソール等が挙げられる。

【0022】

非フッ素化合物媒体として、上記のような化合物が、単独または混合して用られる。使用する媒体の種類により異なるが、フッ素化合物媒体(A)と、非フッ素化合物媒体(B)の体積比は、(A):(B)=5:95~95:5、好ましくは(A):(B)=10:90~90:10、より好ましくは(A):(B)=30:70~70:30である。

10

【0023】

本発明で使用するルイス酸触媒は、ケトン化合物の過酸化水素酸化反応に対して高活性触媒であり、かつ、過酸化水素水の濃度が30質量%程度においても、高活性を維持し、かつ、高選択率で反応が進行する。

一方、本発明で使用するルイス酸触媒は、極性部を有する特異な金属錯体であるため、全フッ素あるいは多フッ素置換の炭化水素および酸素もしくは窒素を含む炭化水素から選ばれ、少なくとも1種のフッ素化合物媒体(A)には難溶性である。しかしながら、本発明の触媒は、反応原料を含む求核性試薬、非フッ素化合物媒体(B)の存在下にフッ素化合物媒体(A)に溶解する。そして、反応後、反応溶液を静置すると生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)からなる相と触媒を含むフッ素化合物媒体(A)とからなる相に容易に分離する。したがって、反応後に生成物相を相分離して、ルイス酸触媒をリサイクル再使用することが可能である。

20

【0024】

ルイス酸触媒反応の原料化合物として用いられるケトン化合物としては、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分岐の脂肪族ケトン、脂環式ケトン、芳香族ケトン等が挙げられる。

30

脂肪族ケトンとしては、炭素数が3~30、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジペンチルケトン、ジヘキシルケトン、ジオクチルケトン等が挙げられる。脂環式ケトンとしては炭素数が5~20、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン等が挙げられる。芳香族ケトンとしては、炭素数6~20、例えばアセトフェノン、フェニルエチルケトン、フェニルプロピルケトン、フェニルブチルケトン、フェニルヘキシルケトン、フェニルヘプチルケトン、フェニルオクチルケトン等が挙げられる。

【0025】

本発明のルイス酸を用いる際には、ルイス酸触媒の量が、反応基質に対して0.0001~1倍モル、好ましくは0.001~0.2倍モルとなるように使用することができる。本発明のルイス酸を用いて反応をおこなう際の反応温度は、通常、200℃以下が多用され、好ましくは-50~170℃、より好ましくは-10~100℃である。反応時間は、使用するルイス酸の反応基質に対する添加量および反応温度により異なるが、数分から72時間が好ましい。

40

【0026】

酸化剤として用いる過酸化水素としては、通常用いられる10~60質量%の過酸化水素水を用いることができるが、安全性の面から、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下の過酸化水素が用いられる。過酸化水素はケトン化合物に対して、0.1~2倍モル、好ましくは0.3~1.5倍モル、より好ましくは0.5~1.2倍が用いられる。

50

本発明で用いられる上記ルイス酸触媒は、次のようにして製造することができる。

【0027】

式(1)に含まれるパーフルオロアルキルスルホン酸の錫塩は、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸と、錫の炭酸塩、酸化物、水酸化物および酢酸塩、ハロゲン化物から選ばれた化合物とを、有機溶媒中で室温～100の温度範囲で反応させる。その後、有機溶媒を加熱または減圧下留去し、合成することができる。

式(2)に含まれるビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドの錫塩は、例えば、ビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドと、錫の炭酸塩、酸化物、水酸化物および酢酸塩、ハロゲン化物から選ばれた化合物とを、有機溶媒中で室温～100の温度範囲で反応させる。その後、有機溶媒を加熱または減圧下留去し、合成することができる。

10

【0028】

式(3)に含まれるトリス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドの錫塩は、例えば、トリス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドと、錫の炭酸塩、酸化物、水酸化物および酢酸塩、ハロゲン化物から選ばれた化合物とを、有機溶媒中で室温～100の温度範囲で反応させ、その後、有機溶媒を加熱または減圧下留去し、合成することができる。トリス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドの合成は、米国特許第5554664号明細書に記載の方法にしたがって行うことができ、例えば、メチルマグネシウムクロライドのテトラヒドロフラン溶液にパーフルオロアルキルスルホニルフルオライドを添加し、反応させる。その後、硫酸で処理し、次に炭酸セシウムでセシウム塩として単離する。このセシウム塩を硫酸で処理し、プロトン酸とすることにより得られる。

20

【0030】

【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、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【0031】

【合成例1】

<パーフルオロオクタンスルホン酸の錫塩の合成>

パーフルオロオクタンスルホン酸5.0gをアセトニトリル20mlに溶解させた溶液に、酢酸錫(4価)0.89gを添加し、50で10時間反応させた。その後、50、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥し、さらに90、0.01mmHgで24時間乾燥した。その結果、白色固体のパーフルオロオクタンスルホン酸の錫塩4.91gが得られた。

30

【0032】

【合成例2】

<ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミドの錫塩の合成>

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ライ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5.0gをアセトニトリル30mlに溶解させた溶液に、酢酸錫(4価)0.45gを添加し、60で10時間反応させた。その後、50、1mmHg～10mmHgで減圧濃縮乾燥し、さらに90、0.01mmHgで24時間乾燥した。その結果、白色固体のビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミドの錫塩4.83gが得られた。

40

【0033】

【合成例3】

<トリス(パーフルオロオクタンスルホニル)メチドの錫塩の合成>

トリス(パーフルオロオクタンスルホニル)メチド5.0gをアセトニトリル30mlに溶解させた溶液に酢酸錫(4価)0.30gを添加し、60で10時間反応させた。その後、50、1mmHg～10mmHgで減圧濃縮乾燥し、さらに90、0.01mmHgで24時間乾燥した。その結果、白色固体のトリス(パーフルオロオクタンスルホニル)メチドの錫塩4.79gが得られた。

【0034】

50

【実施例 1】

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.8 mmol を、パーフルオロメチルシクロヘキサン 1.5 ml およびジクロロエタン 1.5 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25℃にて 1 時間撪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0035】

アダマンタノンのラクトン体は収率 75% で、選択率は 98% であった。下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩の錫が 99% 以上存在していた。

10

【0036】**【実施例 2】**

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.8 mmol を、パーフルオロオクタン 2.0 ml およびジクロロエタン 1.5 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25℃にて 1 時間撪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0037】

アダマンタノンのラクトン体は収率 76% で、選択率は 98% であった。下相のパーフルオロオクタン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩の錫が 99% 以上存在していた。

20

【0038】**【実施例 3】**

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.5 mmol を、パーフルオロオクタン 2.0 ml およびジクロロエタン 1.5 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[トリス（パーフルオロオクタンスルホニル）メチド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25℃にて 1 時間撪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

30

【0039】

アダマンタノンのラクトン体は収率 50% で、選択率は 100% であった。下相のパーフルオロオクタン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[トリス（パーフルオロオクタンスルホニル）メチド]錫塩の錫が 99% 以上存在していた。

【0040】**【実施例 4】**

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.5 mmol を、パーフルオロオクタン 2.0 ml およびトルエン 1.5 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25℃にて 1 時間撪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のトルエン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

40

【0041】

アダマンタノンのラクトン体は収率 44% で、選択率は 100% であった。下相のパーフルオロオクタン相にはプラズマ発光分析の結果、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩の錫が 99% 以上存在していた。

【0042】**【実施例 5】**

シクロヘキサノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.6 mmol を、パーフルオロメチルシクロヘキサン 2.0 ml およびジオキサン 1.0 ml からなる溶液

50

中に加え、触媒として、テトラキス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]錫塩をシクロヘキサノンに対して1mol%添加した。その後、25℃にて1時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジオキサン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0043】

- カプロラクトンの収率は50%で、選択率は100%であった。下相のパーフルオロメチルシクロヘキサノン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]錫塩の錫が99%以上存在していた。

【0044】

【実施例6】

シクロヘキサノン1mmolおよび過酸化水素水(濃度33質量%)0.5mmolを、パーフルオロデカリン2.0mlおよびジオキサン1.0mlからなる溶液中に加え、触媒としてテトラキス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]錫塩をシクロヘキサノンに対して1mol%添加した。その後、25℃にて1時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジオキサン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0045】

- カプロラクトンの収率は48%で、選択率は100%であった。下相のパーフルオロオクタン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]錫塩の錫が99%以上存在していた。

【0046】

【実施例7】

シクロヘキサノン1mmolおよび過酸化水素水(濃度33質量%)0.5mmolを、パーフルオロデカリン2.0mlおよびジオキサン1.0mlからなる溶液中に加え、触媒として、テトラキス[トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]錫塩をシクロヘキサノンに対して1mol%添加した。その後、25℃にて1時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジオキサン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0047】

- カプロラクトンの収率は48%で、選択率は100%であった。下相のパーフルオロデカリン相には、プラズマ発光分析の結果、テトラキス[トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]錫塩の錫が99%以上が存在していた。

【0048】

【実施例8】

シクロヘキサノン1mmolおよび過酸化水素水(濃度33質量%)0.6mmolを、パーフルオロメチルシクロヘキサノン2.0mlおよびジオキサン1.0mlからなる溶液中に加え、触媒として、テトラキス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]錫塩をシクロヘキサノンに対して1mol%添加した。その後、25℃にて1時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジオキサン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。 - カプロラクトンの収率は50%で、選択率は100%であった。

【0049】

上相のジオキサン相を相分離し、下相のパーフルオロメチルシクロヘキサノン相にシクロヘキサノン1mmol、過酸化水素水(濃度33質量%)0.6mmolおよびジオキサン1.0mlを加え、25℃にて1時間攪拌しながら反応をおこなった。上相のジオキサン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。 - カプロラクトンの収率は50%で、選択率は100%であった。

同様の操作を2回繰り返しおこなった。その結果、 - カプロラクトンの収率は3回目は収率50%、選択率は100%で、4回目は収率49%、選択率100%であり、活性低下も無く、ルイス酸のリサイクル化が可能になった。

【0050】

10

20

30

40

50

【実施例 9】

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.8 mmol を、パーフルオロメチルシクロヘキサン 2.0 ml およびジクロロエタン 1.0 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[トリス（パーフルオロオクタンスルホニル）アミド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25 にて 1 時間撹拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。アダマンタノンのラクトン体の収率は 75% で、選択率は 97% であった。

【0051】

上相のジクロロエタン相を相分離し、下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相にアダマンタノン 1 mmol、過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.8 mmol およびジクロロエタン 1.0 ml を加え、25 にて 1 時間撹拌しながら反応をおこなった。上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

アダマンタノンのラクトン体の収率は 76% で、選択率は 96% であった。同様の操作を 2 回繰り返しおこなった。その結果、アダマンタノンのラクトン体の 3 回目は収率 77%、選択率は 96% で、4 回目は収率 77%、選択率 98% であり、活性低下も無く、ルイス酸のリサイクル化が可能になった。

【0052】**【実施例 10】**

n-ジブチルケトン 1 mmol および過酸化水素（濃度 33 質量%）1.1 mmol を、パーフルオロメチルシクロヘキサン 2.0 ml およびジクロロエタン 2.0 ml からなる溶液に加え、触媒として、テトラキス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩を n-ジブチルケトンに対して 1 mol% 添加した。その後、80 にて 6 時間撹拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。その結果、n-ジブチルケトンのエステル体の収率は 75% で、選択率は 98% であった。

【0053】**【実施例 11】**

アダマンタノン 1 mmol および過酸化水素水（濃度 33 質量%）0.5 mmol を、パーフルオロオクタン 2.0 ml およびトルエン 1.5 ml からなる溶液に加え、触媒として、ビス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩をアダマンタノンに対して 1 mol% 添加した。その後、25 にて 1 時間撹拌しながら反応をおこなった。静置後、上相のトルエン相をガスクロマトグラフにて定量分析をおこなった。

【0054】

アダマンタノンのラクトン体は収率 40% で、選択率は 89% であった。下相のパーフルオロオクタン相にはプラズマ発光分析の結果、ビス[ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）イミド]錫塩の錫が 99% 以上存在していた。

【0055】**【発明の効果】**

本発明で使用するルイス酸触媒は、ケトン化合物の過酸化水素酸化反応に対して高活性、かつ、高選択性触媒であり、過酸化水素水の濃度が 30 質量% 程度においても、高活性を維持する。

また、反応終了後に生成物相を相分離して、ルイス酸触媒をリサイクル再使用することが可能である。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-278816(JP,A)
特開2001-190962(JP,A)
特開平07-246338(JP,A)
特開2000-219692(JP,A)
特開2000-256348(JP,A)
国際公開第03/051511(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00~38/74
JSTPlus(JDream2)