

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4119371号  
(P4119371)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(51) Int.Cl.	F I
<b>BO1J 31/12</b> (2006.01)	BO1J 31/12 Z
<b>CO7D 313/04</b> (2006.01)	CO7D 313/04
<b>CO7D 493/08</b> (2006.01)	CO7D 493/08 C
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300
CO7C 45/69 (2006.01)	CO7C 45/69

請求項の数 14 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-552433 (P2003-552433)  
 (86) (22) 出願日 平成14年12月19日(2002.12.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/013302  
 (87) 国際公開番号 W02003/051511  
 (87) 国際公開日 平成15年6月26日(2003.6.26)  
 審査請求日 平成17年3月9日(2005.3.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-386050 (P2001-386050)  
 (32) 優先日 平成13年12月19日(2001.12.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-290745 (P2002-290745)  
 (32) 優先日 平成14年10月3日(2002.10.3)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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  
 (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  
 (72) 発明者 錦戸 條二  
 日本国東京都板橋区四葉1-9-3  
 (72) 発明者 吉田 彰宏  
 日本国東京都板橋区蓮根3-14-29-303  
 (72) 発明者 池田 正紀  
 日本国静岡県富士市大淵356-91

審査官 牟田 博一

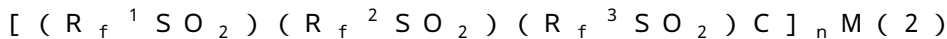
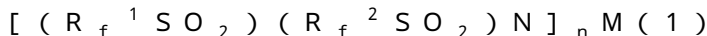
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルイス酸触媒含有組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

混合媒体とルイス酸触媒とを包含し、  
 該混合媒体は、フッ素化合物媒体(A)と非フッ素化合物媒体(B)とを含み、  
 該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)：



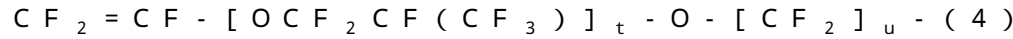
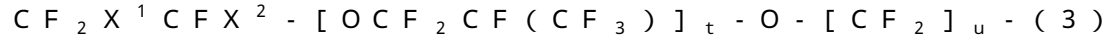
(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$  は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$  の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$  の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$  と  $R_f^2$  の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$  の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$  基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であ

って3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、ことを特徴とするルイス酸触媒組成物。

【請求項2】

式(1)及び(2)において、 $R_f^1 \sim R_f^3$ が各々独立に下記式(3)又は(4)で表される置換基( )であることを特徴とする、請求項1に記載のルイス酸触媒組成物。

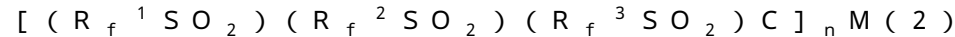
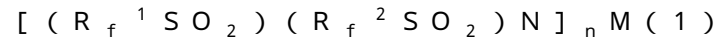


(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。)

10

【請求項3】

ルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法であって、ルイス酸触媒とフッ素化合物媒体(A)を含有する反応ゾーンを提供し、該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)：



でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり

(上記式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビ

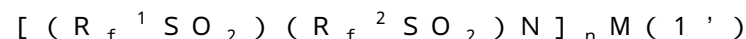
20

スマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)、そして該反応ゾーンに少なくとも1種の反応体と非フッ素化合物媒体(B)との混合物を連続的に供給し、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)と該反応体を含む非フッ素化合物媒体(B)とを混合してルイス酸触媒の存在下で進行する反応を行わせ、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相と、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)相を包含する反応混合物を得て、上記の各操作を、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含む該フッ素化合物媒体(A)相から、該反応ゾーンに関連して設けられた相分離ゾーンで連続的に分離しながら、且つ上記反応により形成された、該反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を該相分離ゾーンから連続的に抜き出しながら、実施することを包含する方法。

30

【請求項4】

下記の式(1')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(式中、

$R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_9 \sim C_{16}$ の飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基であり、該置換基の部分置換体は、該全フ

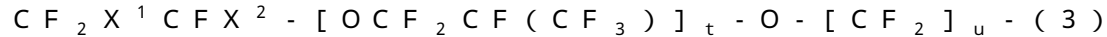
40

50

フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

【請求項5】

$R_{f^1}$ 及び $R_{f^2}$ がそれぞれ下記式(3)で表される置換基であることを特徴とする、請求項4に記載のルイス酸触媒。



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。)

10

【請求項6】

式(1')中のMがスズであり、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いることを特徴とする、請求項4又は5に記載のルイス酸触媒。

【請求項7】

式(1')中のMがスズであり、エステル交換反応に用いることを特徴とする、請求項4又は5に記載のルイス酸触媒。

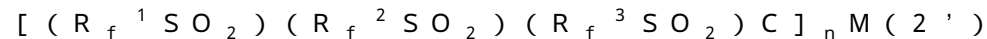
【請求項8】

式(1')中のMがハフニウムであり、炭素-炭素結合反応、脱水反応又は過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とする、請求項4又は5に記載のルイス酸触媒。

20

【請求項9】

下記の式(2')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(上記式において、 $R_{f^1} \sim R_{f^3}$ は、それぞれ、下記式(3)で表される置換基であり；



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

30

【請求項10】

式(2')中のMがスズであり、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いることを特徴とする、請求項9に記載のルイス酸触媒。

【請求項11】

式(2')中のMがスズであり、エステル交換反応に用いることを特徴とする、請求項9に記載のルイス酸触媒。

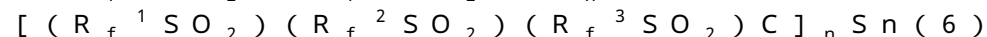
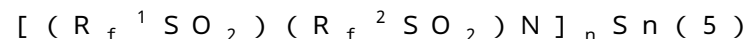
【請求項12】

式(2')中のMがハフニウムであり、炭素-炭素結合反応、脱水反応及び過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とする、請求項9に記載のルイス酸触媒。

40

【請求項13】

下記の式(5)又は(6)：



(式中、 $R_{f^1} \sim R_{f^3}$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分

50

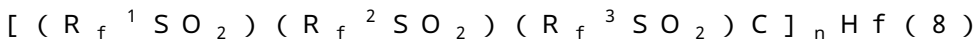
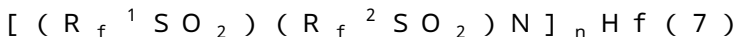
置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(5)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(6)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ は $S_n$ の原子価と同数の整数を表す。)

でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物であって、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応及びエステル交換反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とするルイス酸触媒。

10

【請求項14】

下記の式(7)又は(8)：



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(7)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(8)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ は $H_f$ の原子価と同数の整数を表す。)

20

で表される化合物であって、炭素-炭素結合反応、脱水反応及び過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とするルイス酸触媒。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ルイス酸触媒含有組成物に関する。更に詳細には、本発明は、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基を含む、特定の構造からなる配位子を有するルイス酸触媒と、特定の混合媒体とを包含するルイス酸触媒含有組成物に関する。本発明のルイス酸触媒含有組成物は、ルイス酸触媒の溶解性が改善されているため、高活性である。更に本発明のルイス酸触媒含有組成物は、反応混合物からのルイス酸触媒の分離・回収が容易であり、ルイス酸触媒活性の低下を伴うことなく、触媒の再利用が可能となる。更に本発明は、上記のルイス酸触媒の存在下で進行する反応を、上記の特定の混合媒体とルイス酸触媒とを用いて連続的に行う方法に関する。また、本発明は新規なルイス酸触媒にも関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ルイス酸は、有機化合物の合成の分野において、各種の酸触媒反応に使用されている。しかしながら、従来のルイス酸、例えば、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、四塩化タン等には、化学量論量の反応であったり、反応溶媒が限定される等の問題点があった。ルイス酸化合物としては、重合活性基を必ず有するフッ素置換化合物からなるスルホニルイミド及びスルホニルメチドの金属塩がカナダ特許第2,236,196号明細書に燃料電池の膜材料として開示されている。また、パーフルオロアルキル基を含むスルホニルイ

50

ミドやスルホニルメチドのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が国際公開第W O 9 9 / 4 5 0 4 8号パンフレットに開示されている。更に、米国特許第5,463,005号明細書には、炭素-炭素二重結合を含むフッ素置換化合物のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が開示されている。日本国特表2001-526451号公報には、パーフルオロアルキル基を含むスルホニルイミドの金属塩が開示されている。しかしながら、上述の特許文献においては、ルイス酸化合物である金属塩が高い活性を有する優れたルイス酸触媒となることは記載されていない。また、ルイス酸化合物と共にフッ素化合物媒体を用いたルイス酸触媒含有組成物に関する記載もない。

#### 【0003】

近年、ビスパーフルオロアルカンスルホニルイミドの金属塩が高活性ルイス酸触媒となることが日本国特開平7-246338号公報及び日本国特開平10-230167号公報により開示されており、トリスパーフルオロアルカンスルホニルメチドが優れたルイス酸触媒であることが、日本国特開2000-219692号公報に開示されている。一般に、有機金属錯体触媒は均一系での反応が多いため、反応系からの触媒の分離、回収及び再利用は難しく、工業的实施においては問題があった。

このような問題を解決するために、反応終了後のルイス酸触媒の分離及び回収方法が検討されてきた。そのよう方法の1つとしては、触媒の固定化方法が挙げられる。例えば、ルイス酸触媒を無機担体又は高分子に固定化した固定化触媒とし、固定化触媒を反応系に分散させて反応を実施する固相合成法が知られている。

#### 【0004】

しかし、固相合成法においては、触媒の回収が容易になるものの、触媒活性の低下等の問題を伴い、均一な液相で行われている通常の有機合成反応の全てに適用できるわけではない。そこで、液相における反応効率が向上し、且つ、反応混合物の後処理が簡略化され、触媒の回収及び再利用を容易にする技術の開発が望まれていた。特に、汎用性の高いルイス酸触媒の分離、回収及び再使用が可能な方法が望まれていた。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

このような状況に鑑み、本発明者らは、日本国特開2001-190962号公報に全フッ素置換炭化水素と非フッ素化炭化水素の混合溶媒中でルイス酸の触媒反応をおこない、溶媒の相分離によりルイス酸触媒の回収及び再使用が可能な方法を開示した。この方法においては、ルイス酸触媒の回収及び再使用が可能なものの、相分離速度が比較的遅いため、生産性が低く、連続反応を行うためには複雑な装置が必要であり、装置のコストが高くなる。従って、連続反応においても、触媒の回収率及び生成物の収率を改善することが可能な、ルイス酸触媒組成物及びルイス酸触媒の開発が望まれている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決するために、反応系を構成する反応基質、ルイス酸触媒、反応媒体及び反応生成物相互の溶解性について鋭意検討を重ねてきた。その結果、特定の置換基を有するルイス酸触媒と特定のフッ素化合物媒体、更には、特定の非フッ素化合物媒体を含有するルイス酸触媒含有組成物を用いて反応を行わせた場合、ルイス酸触媒はフッ素化合物媒体によく溶解するので反応効率が向上し、更には反応終了後に触媒相と反応生成物相が速やかに相分離するため、ルイス酸触媒の回収が容易でその回収率が向上することを見出した。又、この様なルイス酸触媒含有組成物は、相分離速度が非常に速いため、連続反応にも適応可能であることを見出した。

#### 【0007】

同時に、本発明者らは、上述の研究過程において、従来のルイス酸と比較して、フッ素化合物媒体に対する溶解性が向上し、高い触媒活性を示すルイス酸触媒を見出した。従って、本発明の1つの目的は、反応原料化合物を加えて反応させた時、得られた反応混合物から触媒および反応生成物の分離・回収が容易であり、更には触媒の再利用が可能な

10

20

30

40

50

ルイス酸触媒含有組成物を提供することにある。

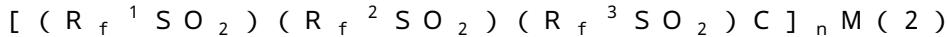
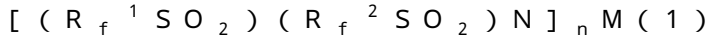
本発明の他の1つの目的は、ルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法を提供することにある。

本発明の更に他の1つの目的は、従来のルイス酸よりも、水に安定でかつ触媒活性が高く、汎用性のある新規なルイス酸触媒を提供することにある。

【0008】

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、次の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

本発明の1つの態様によれば、混合媒体とルイス酸触媒とを包含し、  
該混合媒体は、フッ素化化合物媒体(A)と非フッ素化化合物媒体(B)とを含み、  
該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)：



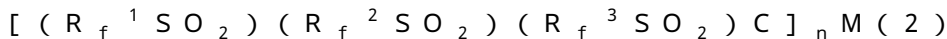
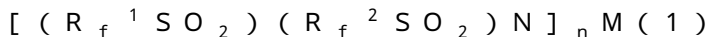
(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、ことを特徴とするルイス酸触媒組成物が提供される。

【0009】

次に本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 混合媒体とルイス酸触媒とを包含し、  
該混合媒体は、フッ素化化合物媒体(A)と非フッ素化化合物媒体(B)とを含み、  
該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)：



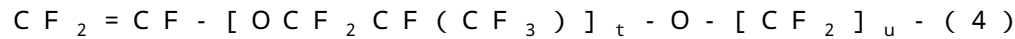
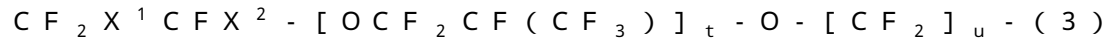
(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマ

スからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、ことを特徴とするルイス酸触媒組成物。

【0010】

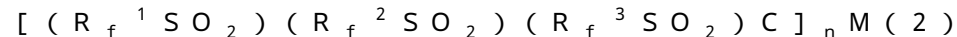
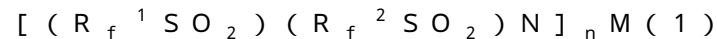
2. 式(1)及び(2)において、 $R_f^1 \sim R_f^3$ が各々独立に下記式(3)又は(4)で表される置換基( )であることを特徴とする、前項1に記載のルイス酸触媒組成物。



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。)

【0011】

3. ルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法であって、ルイス酸触媒とフッ素化合物媒体(A)を含有する反応ゾーンを提供し、該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2):



でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり

(上記式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

、そして該反応ゾーンに少なくとも1種の反応体と非フッ素化合物媒体(B)との混合物を連続的に供給し、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)と該反応体を含む非フッ素化合物媒体(B)とを混合してルイス酸触媒の存在下で進行する反応を行わせ、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相と、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)相を包含する反応混合物を得て、上記の各操作を、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含む該フッ素化合物媒体(A)相から、該反応ゾーンに関連して設けられた相分離ゾーンで連続的に分離しながら、且つ上記反応により形成された、該反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を該相分離ゾーンから連続的に抜き出しながら、実施することを包含する方法。

【0012】

4. 下記の式(1')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(式中、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_9 \sim C_{16}$ の飽和の全フッ素化炭化水

10

20

30

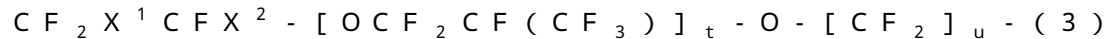
40

50

素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基であり、該置換基の部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。 )

## 【0013】

5.  $R_f^1$ 及び $R_f^2$ がそれぞれ下記式(3)で表される置換基であることを特徴とする、前項4に記載のルイス酸触媒。



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。)

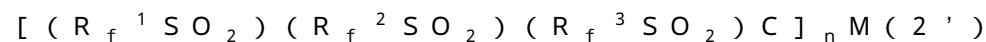
6. 式(1')中のMがスズであり、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いることを特徴とする、前項4又は5に記載のルイス酸触媒。

7. 式(1')中のMがスズであり、エステル交換反応に用いることを特徴とする、前項4又は5に記載のルイス酸触媒。

8. 式(1')中のMがハフニウムであり、炭素-炭素結合反応、脱水反応又は過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とする、前項4又は5に記載のルイス酸触媒。

## 【0014】

9. 下記の式(2')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(上記式において、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、それぞれ、下記式(3)で表される置換基であり、



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数である。Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。 )

## 【0015】

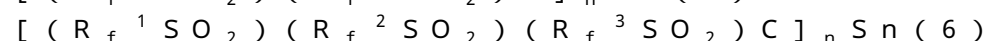
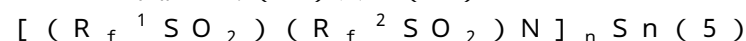
10. 式(2')中のMがスズであり、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応に用いることを特徴とする、前項9に記載のルイス酸触媒。

11. 式(2')中のMがスズであり、エステル交換反応に用いることを特徴とする、前項9に記載のルイス酸触媒。

12. 式(2')中のMがハフニウムであり、炭素-炭素結合反応、脱水反応及び過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とする、前項9に記載のルイス酸触媒。

## 【0016】

13. 下記の式(5)又は(6)：



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(5)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(6)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン

10

20

30

40

50

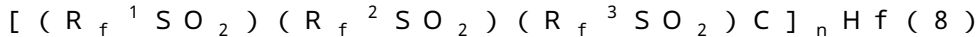
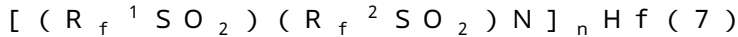


原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ は $S_n$ の原子価と同数の整数を表す。)

でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物であって、ケトン化合物の過酸化水素による酸化反応及びエステル交換反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とするルイス酸触媒。

【0017】

14. 下記の式(7)又は(8)：



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(7)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(8)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ は $H f$ の原子価と同数の整数を表す。)

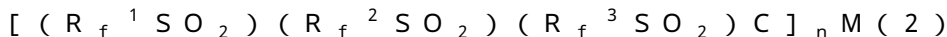
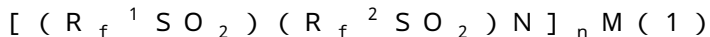
で表される化合物であって、炭素-炭素結合反応、脱水反応及び過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることを特徴とするルイス酸触媒。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のルイス酸触媒含有組成物は、混合媒体とルイス酸触媒とを包含する。本発明のルイス酸触媒含有組成物(以下、しばしば、「ルイス酸触媒組成物」と称する)に含まれるルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $M$ は式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、 $n$ は $M$ の原子価と同数の整数を表す。)

【0019】

本発明のルイス酸触媒組成物に含まれるルイス酸触媒である式(1)又は(2)で表される化合物は、少なくとも1つの置換基( )を有する。置換基( )は酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基である。置換基( )の炭素原子数は7から20であるが、炭素原子数の好ましい下限は8であり、より好ましくは9、最も好ましくは10であり、炭素原子数の好ましい上限は18であり、より好ましくは16、最も好ましくは13である。置換基( )の炭素原子数が上述した範囲内であると、ルイス酸触媒はフッ素化合物媒体(A)に容易に溶解し、そこに固定されて非フッ素化合物媒体(B)に移動しない。従って、このようなルイス酸触媒を用いて反応を行った後には、反応系からのルイス酸触媒の分離が容易となる。

10

## 【0020】

式(1)又は(2)で表される化合物は、上記置換基( )のほかに、置換基( )を有していてもよい。

式(1)又は(2)で表される化合物は、ヘテロ原子を含有する置換基( )の他に、ヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )を有していてもよい。置換基( )の炭素原子数は1から16であるが、炭素原子数の好ましい下限は2であり、より好ましくは3、最も好ましくは4であり、炭素原子数の好ましい上限は14であり、より好ましくは12、最も好ましくは10である。

20

## 【0021】

本発明のルイス酸触媒組成物に用いるルイス酸触媒は、式(1)で表される化合物である場合には、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つは該置換基( )であり、式(2)で表される化合物である場合には、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つは該置換基( )である。即ち、本発明のルイス酸触媒含有組成物においてルイス酸触媒として用いる化合物は、ヘテロ原子含有置換基( )を少なくとも1つは含有する。従って、置換基( )のみを含有する化合物をルイス酸触媒として本発明で用いることはない。

また、ルイス酸触媒が式(1)で表される化合物である場合には、 $R_f^1$ と $R_f^2$ が同時に不飽和のフッ素化炭化水素基又はその部分置換体ではないことが好ましく、式(2)で表される化合物である場合には、 $R_f^1 \sim R_f^3$ が同時に不飽和のフッ素化炭化水素基又はその部分置換体ではないことが好ましい。

30

## 【0022】

該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されていない。部分置換に用いるフッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、塩素原子又は臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

置換されているフッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子の数の割合は、飽和の全フッ素化炭化水素基に含まれるフッ素原子の数に対して、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下、最も好ましくは10%以下である。また、置換基( )及び( )が不飽和の全フッ素化炭化水素基である場合には、炭素-炭素二重結合の数は、飽和の全フッ素化炭化水素基に含まれるフッ素原子の数に対して、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下、最も好ましくは10%以下である。

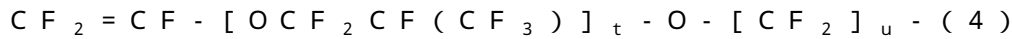
40

## 【0023】

更に、本発明のルイス酸触媒含有組成物にルイス酸触媒として含まれる化合物は、式(1)及び(2)において、 $R_f^1 \sim R_f^3$ が各々独立に下記式(3)又は(4)で表される置換基( )であることが好ましい。



50



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、 $t$ は1～4の整数であり、 $u$ は1～4の整数であり、好ましくは2から4の整数、より好ましくは2から3の整数である。)

式(3)及び(4)で表される特定の構造を有する化合物は、フッ素化合物媒体(A)に容易に溶解するため、従来のルイス酸触媒(例えば、塩化アルミニウム、四塩化チタン及び三フッ化ホウ素等)と比べてさらに高活性となる。

#### 【0024】

さらに、式(1)又は(2)で表される化合物においては、置換基の炭素数はそれぞれ7から16であることが好ましく、より好ましくは9から16である。

ヘテロ原子含有置換基( )の具体例としては、 $-CF_2CHFCF_2OC_4F_9$ 、 $-C_4F_8N(C_4F_9)_2$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCHFCF_3$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCHFCF_3$ 、 $-CF_2CF_2O-CF(CF_3)-CF_2-OCF(CF_3)-CF_2OCF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCFC_1CF_3$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCFC_1CF_2C_1$ 等が挙げられる。

#### 【0025】

置換基( )の具体例としては、トリフルオロメチル基、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、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロドデシル基、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等が挙げられる。

本発明のルイス酸触媒組成物に含まれるルイス酸触媒が式(1)で表される化合物である場合には、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ の炭素原子数の合計は14から32であることが好ましく、炭素原子数の合計の下限はより好ましくは16、更に好ましくは18、最も好ましくは20であり、炭素原子数の合計の上限はより好ましくは26、最も好ましくは23である。

#### 【0026】

また、本発明のルイス酸触媒組成物に含まれるルイス酸触媒が式(2)で表される化合物である場合には、 $R_f^1$ 、 $R_f^2$ 及び $R_f^3$ の炭素原子数の合計は21から48であることが好ましく、炭素原子数の和の下限はより好ましくは23、さらに好ましくは25、最も好ましくは27であり、炭素原子数の合計の上限はより好ましくは38、最も好ましくは34である。

上記式(1)及び(2)において、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズから選ばれた元素である。

#### 【0027】

本発明のルイス酸触媒組成物に用いるルイス酸触媒としては、後述する本発明のルイス酸触媒も好適に用いることができる。

本発明のルイス酸含有触媒組成物に含まれる混合媒体は、フッ素化合物媒体(A)と非フッ素化合物媒体(B)とを含む。本発明においてフッ素化合物媒体(A)には、飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素と、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素とが含まれる。全フッ素化炭化水素の骨格中に炭素-炭素二重結合、酸素原子及び/又は窒素原子が含まれる場合には、それらの数は、飽和の全フッ素化炭化水素基に含まれるフッ素原子の数に対して、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、さらに好ましくは

10

20

30

40

50

20%以下、最も好ましくは10%以下である。

【0028】

フッ素化合物媒体(A)として用いる全フッ素化合物の性状は、使用条件下で液体である限り特に限定はない。フッ素化合物媒体(A)の炭素数は、好ましくは6~30、より好ましくは6~20、最も好ましくは6~15である。

フッ素化合物媒体(A)として用いる飽和の全フッ素化合物としては、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、パーフルオロメチルデカリン等が挙げられる。

10

【0029】

全フッ素化炭化水素の骨格に、酸素原子、窒素原子及び炭素-炭素二重結合から選ばれた少なくとも1種を含む化合物としては、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、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドの低分子重合体等が挙げられる。

フッ素化合物媒体(A)としては、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。

【0030】

20

本発明において、非フッ素化合物媒体(B)は、室温で液状であり、フッ素化合物媒体(A)と相分離する非フッ素化合物媒体である限り特に限定はない。具体例としては、脂肪族又は脂環式炭化水素、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。

脂肪族又は脂環式炭化水素としては、炭素数は、好ましくは5~20、より好ましくは5~16の脂肪族炭化水素が用いられるが、さらに好ましくは炭素数8~16の直鎖状化合物若しくは分岐状化合物、又は炭素数5~16の環式化合物が用いられる。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。

30

【0031】

フッ素以外のハロゲン化脂肪族炭化水素は、室温で液状であれば、炭素数及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、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く、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。

フッ素以外のハロゲン化芳香族炭化水素の、ハロゲンの置換数には限定はないが、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、例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロトルエン等を挙げることができる。

40

【0032】

エステル化合物としては、エステル基のカルボニルの炭素を除いた炭素数5~20、好ましくは飽和炭化水素を含む炭素数5~16のエステル化合物が挙げられる。好ましくは、直鎖状化合物、分岐状化合物又は環式化合物の、飽和炭化水素又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。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

50

、プロピオン酸 *n*-ヘプチル、プルピオン酸 *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 *i*s*o*-ブチル、酪酸 *t*e*r*t-ブチル、酪酸 *n*-ペンチル、酪酸 *i*s*o*-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。

#### 【0033】

エーテル化合物としては、炭素数3~15の直鎖状又は分岐状の飽和炭化水素を有するものが用いられる。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。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。例えば、ジプロピルエーテル、*t*e*r*t-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。

10

非フッ素化合物媒体(B)としては、上記のような化合物を単独、又は混合して用いることができる。

#### 【0034】

次に、本発明のルイス酸触媒含有組成物の組成比について説明する。

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、好ましくは(A):(B)=5:95~95:5、より好ましくは10:90~90:10、最も好ましくは30:70~70:30である。本発明のルイス酸触媒含有組成物においては、反応原料を非フッ素化合物媒体として使用することも可能である。

20

ルイス酸触媒含有組成物に含まれる混合媒体(フッ素化合物媒体(A)と非フッ素化合物媒体(B)の合計)の量は、ルイス酸触媒の添加重量以上であることが好ましく、より好ましくはルイス酸触媒の添加重量の2~100,000倍であり、さらに好ましくは2~10,000倍であり、最も好ましくは5~1,000倍である。ルイス酸触媒の量は、反応基質に対して、好ましくは0.0001倍~10倍モル、より好ましくは0.001~1倍モルとなるように使用する。

#### 【0035】

本発明のルイス酸触媒含有組成物を用いて反応をおこなう際の反応温度は、通常、200以下であり、好ましくは-10~170、より好ましくは0~140である。反応時間は、使用するルイス酸の種類、反応基質に対する添加量及び反応温度によるが、数分から72時間が好ましい。

30

次に本発明のルイス酸触媒組成物を用いた際のルイス酸触媒の回収方法について説明する。

#### 【0036】

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、反応液中ではフッ素化合物媒体(A)によく溶解し、均一となる。その結果、本発明のルイス酸含有組成物を用いて反応を行うと、反応収率が向上する。また、反応終了後に得られる反応混合物は、ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相と、反応により形成された、反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)相を包含する。反応混合物の相分離を行うと、反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)相が上相となり、ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相が下相となる。この相分離は10秒以下で完了する。このように速い相分離速度は、触媒相を分離及び再使用を行う際に工業的に大きな利点となり、回収率の向上、さらには装置の簡略化が可能となる。

40

#### 【0037】

本発明のルイス酸触媒組成物を用いる反応の反応体は、一般には、求核性を有する化合物であることが好ましい。本発明において「求核性を有する化合物」とは、ルイス酸の陽イオン元素と親和性を有し、配位を形成する化合物をいう。このような求核性の反応体と

50

して、例えば、酸素、窒素等の元素を有する化合物が挙げられる。具体的には、ケトン、アルデヒド、ニトリル、ケテン、酸無水物、酸ハロゲン化物、エステル、チオエステル、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、ルイス酸の陽イオン元素と親和性があり、配位できる求核性のオレフィン等の不飽和炭化水素類を挙げることもできる。

【0038】

上記のような反応基質と本発明のルイス酸触媒組成物による反応は、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、シッフ塩基の合成、フリース転位、ベンゼン核のメチロール化反応、Meerwein-Ponndorf-Verley還元、アルドール反応、エステル化反応、エステル交換反応、マンニッヒ反応、過酸化水素、有機過酸化物又は分子状酸素による酸化反応、さらにはアルコールの脱水反応、O-グリコシル化反応等が挙げられ、オレフィン類の重合反応等への応用も可能である。

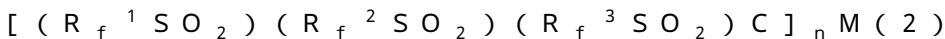
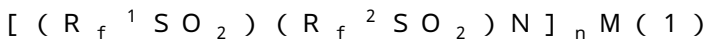
10

上述したように、本発明のルイス酸触媒組成物においては、反応終了後にルイス酸触媒と反応生成物とを10秒以内という短時間で分離することができる。このような特性を利用して、本発明のルイス酸触媒組成物は、バッチ式の反応以外にも、連続反応に適応することが可能である。従って、本発明は、ルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法であって、

【0039】

ルイス酸触媒とフッ素化合物媒体(A)を含有する反応ゾーンを提供し、該ルイス酸触媒は下記の式(1)及び(2)：

20



でそれぞれ表される化合物群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり

(上記式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(1)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(2)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは式(1)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、式(2)においては、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。) )、そして該反応ゾーンに少なくとも1種の反応体と非フッ素化合物媒体(B)との混合物を連続的に供給し、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)と該反応体を含む非フッ素化合物媒体(B)とを混合してルイス酸触媒の存在下で進行する反応を行わせ、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相と、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)相を包含する反応混合物を得て、上記の各操作を、上記反応により形成された、反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を、上記反応により形成された、該ルイス酸触媒を含む該フッ素化合物媒体(A)相から、該反応ゾーンに関連して設けられた相分離ゾーンで連続的に分離しながら、且つ上記反応により形成された、該反応目的生成物を含む該非フッ素化合物媒体(B)相を該相分離ゾーンから連続的に抜き出しながら、実施することを包含する方法を提供する。

30

40

【0040】

50

本発明の連続方法で用いるルイス酸触媒、フッ素化合物媒体(A)及び非フッ素化合物媒体(B)は、いずれも本発明のルイス酸触媒組成物に関連して記載したものをを用いる。

ルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法においては、ルイス酸触媒を含有するフッ素化合物媒体(A)を固定相とし、反応原料(反応体)及び反応目的生成物を含有する非フッ素化合物媒体(B)を移動相とし、固定相と移動相を接触させることで反応を実施する。反応の終了後には、反応目的生成物を含む移動相とルイス酸触媒を含む固定相を相分離し、移動相のみを回収することで、目的生成物のみを容易に得ることができる。そして、固定相として反応ゾーンに残ったルイス酸触媒は、引き続き反応に用いることができる。相分離は相分離ゾーンで行うが、相分離ゾーンは反応器内に存在してもよいし、反応器の外に設置した相分離器を用いても良い。本発明の方法においては、ルイス酸触媒を含有するフッ素化合物媒体(A)相とし、反応目的生成物を含有する非フッ素化合物媒体(B)相との相分離が10秒以内という短時間で完了するため、複雑な装置を用いたり、相分離工程を繰り返し実施することなく、容易且つ簡便にルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行うことができる。

#### 【0041】

例えば、管型(カラム方式)の反応器を反応ゾーンとして用いる場合には、下相にルイス酸を含むフッ素化合物媒体(A)を固定相として設け、反応体を含む非フッ素化合物媒体(B)を下相から連続的に送液し、攪拌しながら反応をおこなう。このとき反応目的生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)は、上相と接触するものの、ルイス酸触媒が非フッ素化合物媒体(B)相に溶解することは無い。また、反応生成物もルイス酸触媒を含むフッ素化合物媒体(A)相に難溶性であるので、非フッ素化合物媒体(B)相を連続的に取り出すことで、反応目的生成物を容易に回収することができる。

#### 【0042】

管型反応器を用いて連続反応を行う場合には、筒状方向に対して垂直に仕切板をいれることで、フッ素化合物媒体(A)と非フッ素化合物媒体(B)との相分離をより効果的におこなうこともできる。また反応効率を上げる為に攪拌機を有する槽型反応器を用いる場合は、反応器の上部から反応液を連続的に抜き取り、別に用意した静置槽で相分離おこない、相分離された反応生成物を含む移動相を連続的に取り出し、一方のルイス酸触媒を含む固定相は反応器へリサイクルすることができる。また、ルイス酸触媒を含有するフッ素化合物媒体(A)を固定相とせず、移動相である、反応原料を含む非フッ素化合物媒体(B)と同時に管型反応器(パイプリアクター)やマイクロリアクター(流体経路直径が1000µm以下、好ましくは500µm以下の反応器)に送入し、反応終了後に相分離を行い、反応生成物を含む非フッ素化合物媒体(B)を回収し、生成物を好適に取得する方法を実施することも可能である。マイクロリアクターを反応ゾーンとして用いた場合には、フッ素化合物媒体(A)と非フッ素化合物媒体(B)の相間の拡散が速やかとなり、反応速度の向上が達成されるので好ましい。

#### 【0043】

本発明の連続反応方法においては、移動相の流量は、ルイス酸触媒の活性や、移動相に含有される原料の量により適宜選択すればよい。また、一回の反応では反応が不十分な場合には、一旦相分離した移動相をリサイクルし、固定相と再び接触させて反応を実施することも可能である。

#### 【0044】

本発明の連続反応方法を用いて実施することのできる反応に特に限定はなく、式(1)又は(2)の化合物が触媒として働く反応であれば特に限定はない。例えば、炭素-炭素結合反応、酸化反応、還元反応、脱水反応、エステル化反応及びエステル交換反応が挙げられる。より詳細には、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、シッフ塩基の合成、フリース転位、ベンゼン核のメチロール化反応、Meerwein-Ponndorf-Verley還元、アルドール反応、エステル化反応、エステル交換反応、マンニッヒ反応、過酸化水素、有機過酸化物又は分子状酸素による酸化反

10

20

30

40

50

応、さらにはアルコールの脱水反応、O-グリコシル化反応等が挙げられ、オレフィン類の重合反応等への応用も可能である。

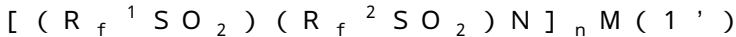
【0045】

以上の例示を含め、本発明においては、槽型もしくは管型の反応器を用いて連続的に反応を行うことが可能である。

更に本発明は、上記のルイス酸触媒組成物及び連続反応方法に好適に用いることのできるルイス酸触媒を提供する。具体的には、本発明はルイス酸触媒(i)~(v)を提供する。

【0046】

(i) 式(1')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(式中、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_9 \sim C_{16}$ の飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基であり、該置換基の部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、11族、12族からなる群、及び、スズ、鉛、ビスマスからなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

10

20

【0047】

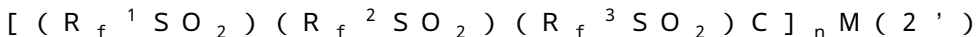
(ii) 上記式(1')において、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ がそれぞれ下記式(3)で表される置換基であることを特徴とするルイス酸触媒。



(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数であり、好ましくは2から4の整数、より好ましくは2から3の整数である。)

【0048】

(iii) 下記の式(2')で表される化合物であるルイス酸触媒。



(上記式において、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、それぞれ、下記式(3)で表される置換基であり、

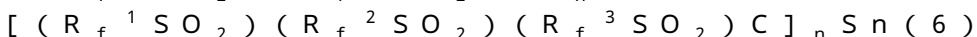
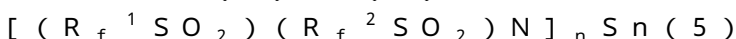


(式中、 $X^1$ と $X^2$ は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子からなる群から選ばれた原子であり、tは1~4の整数であり、uは1~4の整数であり、好ましくは2から4の整数、より好ましくは2から3の整数である。Mは、希土類を含む遷移金属であって3族、4族、12族からなる群、及び、ガリウム、スズ、鉛からなる群から選ばれる元素を表し、nはMの原子価と同数の整数を表す。)

30

【0049】

(iv) 上記式(1)又は(2)で表される化合物であるが、金属Mがスズ( $Sn$ )である、下記の式(5)又は(6)で表されるルイス酸触媒。



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(7)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(8)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部

40

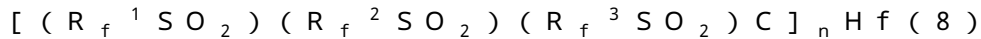
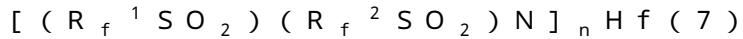
50



分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ は $S_n$ の原子価と同数の整数を表す。)

【0050】

(v) 上記式(1)又は(2)で表される化合物であるが、金属Mがハフニウム(Hf)である、下記の式(7)又は(8)で表されるルイス酸触媒。



(式中、 $R_f^1 \sim R_f^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_7 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )、或いはヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和又は不飽和の全フッ素化炭化水素基及びその部分置換体からなる群より選ばれた置換基( )であり、但し、式(7)においては、 $R_f^1$ と $R_f^2$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、式(8)においては、 $R_f^1 \sim R_f^3$ の少なくとも1つが該置換基( )であり、該置換基( )及び( )のそれぞれの部分置換体は、該全フッ素化炭化水素基のフッ素原子の一部が、フッ素原子以外のハロゲン原子及び水素原子からなる群より選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、該置換基( )及び( )において、 $-SO_2$ 基に直接結合する炭素原子に結合しているフッ素原子の一部は水素原子では置換されておらず、 $n$ はHfの原子価と同数の整数を表す。)

【0051】

本発明のルイス酸触媒は、上記した式(1)又は(2)で表される化合物の具体例である。従って、置換基( )及び( )並びにそれらの部分置換体に関する特徴は、特に断りのない限り、本発明のルイス酸触媒含有組成物に含まれるルイス酸触媒に関連して記載したものと同一である。

また、本発明のルイス酸触媒を用いて実施することのできる反応や反応条件についても、本発明のルイス酸触媒含有組成物に含まれるルイス酸触媒及び本発明の連続反応方法に関連して記載したものと同一である。

【0052】

式(1)、(2)、(1')及び(2')で表される化合物においては、金属Mがスズ( $S_n$ )であるルイス酸触媒は、ケトン化合物の過酸化水素酸化に好適に用いることができる。このようなルイス酸触媒は、高活性触媒であり、かつ過酸化水素水の濃度が10~30wt%程度と低い場合でも、高活性を維持し、かつ高選択率で反応が進行する。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、芳香族ケトンが挙げられる。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。酸化剤として用いる過酸化水素は通常用いられる10wt%~60wt%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30~40wt%以下の過酸化水素を用いる事が好ましい。過酸化水素はケトン化合物に対して、0.1から2倍モル、好ましくは0.3から1.5倍モル、さらに好ましくは0.5~1.2倍が用いられる。

【0053】

さらに、金属としてスズを含有する、式(1)、(2)、(1')及び(2')で表さ

れる化合物は、エステル交換反応に用いた際に高い活性を示す。ルイス酸触媒反応の原料化合物として用いられるエステル化合物としては、飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐の炭素数 2 ~ 30 の脂肪族エステル、脂環式エステル、芳香族エステル等を用いることが可能である。またアルコール類としては、炭素数 1 ~ 30 の飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐の脂肪族アルコール、脂環式アルコールが好適に用いられる。

【0054】

また、式(1)、(2)、(1')及び(2')で表される化合物において、金属Mがハフニウムであるルイス酸触媒は、例えば、炭素-炭素結合反応、脱水反応及び過酸化水素による酸化反応からなる群より選ばれる反応に用いることができる。炭素-炭素結合反応の例としてのディールス-アルダー反応、マイケル反応、フリーデル-クラフト反応、フリース転位、ベンゼン核のメチロール化反応、アルドール反応やアルコールとカルボン酸からの脱水によるエステル化反応、さらにはアルコールの脱水反応によるエーテル化反応、また過酸化水素による酸化反応、オレフィン類の重合反応において極めて高活性なルイス酸触媒となる。

10

【0055】

上述した連続反応方法においては、相分離による利便性を利用したが、本発明のルイス酸触媒は無機担体や高分子に固定化した固定化触媒として用いることもできる。固液反応においては、固体である固定相を液体である移動相が通過するだけで容易に連続反応を行うことも可能である。例えば、日本国特開平11-322758号、日本国特開2000-264903号に見られるように、本発明のルイス酸触媒をシクロデキストリンおよびその誘導体に固定化した固定化触媒を上記記載の連続反応に適用することが可能である。

20

【0056】

本発明のルイス酸触媒含有組成物及び連続方法で用いるルイス酸触媒、並びに本発明のルイス酸触媒の製造方法について説明する。

一般式(1)及び(2)で表される化合物である本発明のルイス酸含有組成物及び連続方法で用いるルイス酸触媒、並びに上述した本発明のルイス酸触媒(i)~(v)の製造方法は基本的に同じである。ルイス酸触媒の原料となる配位子の合成法は、酸素原子及び/又は窒素原子を含む全フッ素化炭化水素基であっても、その部分置換体であっても、基本的には全フッ素化炭化水素基と同じ条件で合成することができる。

式(1)で表される化合物の具体例としてC10イミドの金属塩の合成方法について説明する。

30

【0057】

本願明細書において「C10イミド」とは以下の式で表される化合物である： $[CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2]_2NH$ 。  
初めに $CF_3CF(COF)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ を炭酸ナトリウムで加熱処理し、水中で加熱脱炭酸することにより $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ を得る。次に、この化合物にピストリメチルシリルアミドナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を室温付近で反応させ、その後、減圧下に濃縮し、固形物を得る。この固形物に、さらに $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 及び溶媒としてジオキサンを加え、80 ~ 130 で反応をおこなう。次に、減圧下に濃縮し、固形物を得る。得られた固形物を硫酸もしくは強酸性イオン交換樹脂にて処理し、C10イミドを得る。

40

【0058】

炭素数の長さが異なるイミド化合物の合成条件も基本的には同じである。

上記の方法で合成したC10イミドと、金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物及び酢酸塩からなる群から選ばれた化合物とを、水溶液中、有機溶媒中、又は水と有機溶媒との混合中で、室温~100の温度範囲で反応させる。その後、水及び/又は有機溶媒を加熱あるいは減圧下留去することで、C10イミドの金属塩を得る。

【0059】

50

次に、式(2)で表される化合物の具体例としてC10メチドの金属塩の合成方法について説明する。

本願明細書において「C10メチド」とは以下の式で表される化合物である： $[CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2]_3CH$ 。

C10メチドの合成は、例えば、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る。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、 $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ を添加して反応させる。その後、硫酸で処理し、次に炭酸セシウムを用いて、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C10メチドが得られる。

10

#### 【0060】

C10メチドの希土類塩の合成方法としては、例えば、特開平2000-219692号公報に記載の方法を用いることができる。一般的には、所望の金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物及び酢酸塩からなる群から選ばれた化合物とを、水溶液中、有機溶媒中、又は水と有機溶媒との混合系中で、室温～100の温度範囲で反応させる。その後、水及び/又は有機溶媒を加熱あるいは減圧下留去することで、C10メチドの金属塩を得る。

#### 【実施例】

#### 【0061】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明これにより何ら制限を受けるものではない。

20

#### 【0062】

#### [実施例1]

<式(1)で表される化合物の合成>

1)  $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ の合成

86.3gの炭酸ナトリウムと500mlのテトラエチレングリコールジメチルエーテルからなるスラリー中に、窒素気流下、70で、500gの $CF_3CF(COF)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ を滴下し、70で2時間攪拌・混合した。得られた反応混合物に水13mlを加えて70で1時間攪拌した後、160で2時間加熱して脱炭酸させた。脱炭酸反応の終了後、減圧蒸留(2.7kPa)により発生する蒸気を凝縮して留出液として回収した。得られた留出液を水で洗浄した後に乾燥した。さらにもう一度、減圧蒸留(2.7kPa)し、沸点95～96の留分を回収し、184.71gの無色の液体を得た。この液体を $^{19}F$ -NMR及び $^1H$ -NMRで分析したところ、以下に示す結果が得られ、 $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ であることを確認した。

30

$^{19}F$  NMR: (ppm、 $CFCl_3$ 基準、 $CDCl_3$ ) -148.3(1F)、-147.0(1F)、-146.6(1F)、-114.6(2F)、-88.4(1F)、-87.0(3F)、-85.9(1F)、-81.2～-82.7(10F)、42.6(1F)

$^1H$  NMR: (ppm、 $(CH_3)_4Si$ 基準、 $CDCl_3$ ) 5.9

40

2) イミド化合物の合成

#### 【0063】

窒素置換した500mlの3つ口フラスコに、20.6gの上記で合成した $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ を入れ、氷冷下(10以下)で攪拌し、そこに0.0216モルのピストリメチルシリルアミドナトリウム塩を含有するテトラヒドロフラン溶液21.6ccを30分かけて滴下した。その間の温度を10以下に保ち、3時間反応させ、次いで、室温下に19時間反応させた。反応液を減圧下(60、133～4000Pa)で濃縮し、固形物を得た。得られた固形物15.6gを50ccのジオキサンと27.3gの $CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ に加え、オートクレーブで120

50

で13時間反応させた。

【0064】

反応後、減圧下(60、133Pa)に、16.5gの液状物質(a)を得た。次に、得られた液状物質(a)を6N塩酸100ml中、室温下に1時間攪拌し、オイル相を分取し、水洗後、イソプロピルエーテル50mlで抽出した。減圧下(50、1330Pa)にイソプロピルエーテルを留去し、液状物質(b)14gを得た。液状物質(b)をさらに120~160、2.7Paで蒸留し、7.3gの液体を得た。この液体を<sup>19</sup>F-NMR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、以下に示す結果が得られた。

<sup>19</sup>F NMR: (ppm、CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基準、CDCl<sub>3</sub>) -148.3(2F)、  
-148.0~-147.0(2F)、-147.0~-146.0(2F)、-113.7(4F)、  
-89.0~-88.0(2F)、-86.9(6F)、-86.0~-85.0(2F)、  
-82.4(6F)、-82.2(6F)、-83.0~-82.0(2F)、  
-81.6(2F)、-79.8(2F)、-79.2(2F)

<sup>1</sup>H NMR: (ppm、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si基準、CDCl<sub>3</sub>) 5.87(2H)、7.84(1H)

【0065】

この結果から、上記の液体は次の式で表される化合物である、C10イミドであることを確認した：

[CF<sub>3</sub>CHFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH。

更に、次式で表されるC10, 8イミド：

CF<sub>3</sub>CHFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH  
SO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、及び

次式で表されるC10\*, 10イミド：

[CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>]  
[CF<sub>3</sub>CHFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>]  
NH

を、それぞれに対応する原料化合物を用い、上記と同様に合成した。

3) 金属塩の合成

【0066】

上記2)で合成したC10イミド5gを水10mlとアセトニトリル15mlの混合溶媒に溶解した溶液に、炭酸イッテリビウム0.45gを添加し、20で5時間反応させた。さらに50で1時間反応させ、室温下、沈殿物を濾別した。濾液を50、133~1330Paで減圧濃縮乾燥した後、90、1.3Paで24時間乾燥して、白色固体のC10イミドのイッテリビウム塩(以下、トリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム、と略する)4.7gを得た。C10イミドのイッテリビウム塩の元素分析の結果(括弧内は理論値)を以下に示す。

Yb = 4.3%(4.4%)、C = 18.2%(18.5%)

C10イミドのスカンジウム塩(以下、トリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム、と略する)は、炭酸イッテリビウムの代わりに酢酸スカンジウムを用いる以外は、上記と同様に合成した。また、C10イミドのランタン塩とイットリウム塩も炭酸イッテリビウムの代わりに炭酸ランタンと炭酸イットリウムをそれぞれ用いる以外は、上記と同様に合成した。

【0067】

一方、C10イミドのスズ塩及びハフニウム塩は、酢酸第2スズ及び塩化ハフニウムを用いてアセトニトリル溶媒中60、15時間反応させること以外は、上記と同様に合成した。

更に、C10\*, 10イミドの金属塩及びC10, 8イミドの金属塩も、適当な金属化合物を用い、上記と同様に合成した。C10\*, C10イミドの金属塩及びC10, 8イミドの金属塩の代表的なものについて、その元素分析値(括弧内は理論値)を例示する。

(1) トリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム

Sc = 1.1% (1.2%)、C = 18.9% (19.1%)

(2) トリス[ビス(C10\*, 10)イミド]ランタン

La = 3.6% (3.7%)、C = 18.8% (19.0%)

(3) トリス[ビス(C10, 8)イミド]イッテリビウム

Yb = 4.7% (4.9%)、C = 18.6% (18.5%)

【0068】

[実施例2]

<式2で表される化合物の合成>

次の式で表されるC10メチド:



5.0gを水10mlとアセトニトリル10mlの溶液に加えて攪拌し、そこに酢酸スカンジウム0.20gを添加した。20で5時間反応させた後、50で1時間さらに反応させた。この溶液を50、133~1330Paで減圧濃縮乾燥した後、90、1.3Paで24時間乾燥して、白色固体のC10メチドのスカンジウム塩(以下、トリス[トリス(C10)メチド]スカンジウム、と略する)4.5gを得た。トリス[トリス(C10)メチド]スカンジウムの元素分析の結果(括弧内は理論値)を以下に示す。

Sc = 0.8% (0.8%)、C = 20.0% (19.9%)

C10メチドのイッテリビウム塩(以下、トリス[トリス(C10)メチド]イッテリビウムと略する)は、スカンジウム塩の代わりに炭酸イッテリビウムを用いる以外は、上記と同様に合成した。トリス[トリス(C10)メチド]イッテリビウムの元素分析の結果(括弧内は理論値)を以下に示す。

Yb = 2.9% (3.0%)、C = 19.3% (19.5%)

また、C10メチドのランタン塩も、炭酸イッテリビウムの代わりに炭酸ランタンを用いる以外は、上記と同様に合成した。

【0069】

一方、C10メチドのスズ塩及びハフニウム塩は、酢酸第2スズ及び塩化ハフニウムを用いてアセトニトリル溶媒中60、15時間反応させること以外は、上記と同様に合成した。

C10メチドのその他の金属塩も、適当な金属化合物を用い、上記と同様に合成した。

【0070】

[実施例3]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びジクロロエタン4mlからなる混合媒体に、ルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩を添加してルイス酸触媒組成物を得た。ルイス酸触媒の量は後で用いる2,3-ジメチルブタジエンに対して3モル%を添加した。次に、ルイス酸触媒組成物に2,3-ジメチルブタジエン224μl及びメチルビニルケトン248μlを加え、30で攪拌しながら10時間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。反応混合物が相分離に要する時間は、攪拌した反応混合物が反応前と同様の2相の状態に戻るのにかかる時間であり、具体的には、反応混合物を目視で観察し、攪拌を止めた時点から2相になるまでの時間をストップウォッチで測った時間である。

【0071】

反応生成物をGC-1700AF型ガスクロマトグラフ(日本国、島津製作所製)で分析した結果、上相と下相を合わせた5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は94%であった。5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンは上相に98%、下相に2%存在していた。トリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比を、IRIS/AP型プラズマ発光分析装置(日本国、Nippon Jarrell Ash製)で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

10

20

30

40

50

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

【0072】

[比較例1]

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例3と同様に反応を行った。上相と下相を合わせた5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は84%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約40秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析で求めたところ、99.3%が下相に存在していることが明らかになった。

10

【0073】

[実施例4]

パーフルオロメチルシクロヘキサ-2,3-ジメチルブタジエン3ml及びジクロロメタン3mlの混合媒体に、2,3-ジメチルブタジエン224 $\mu$ l及びメチルビニルケトン248 $\mu$ lを加えて混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩を、2,3-ジメチルブタジエンに対して2モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を30で攪拌しながら8時間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

【0074】

20

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は95%であった。5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンは上相に99%、下相に1%存在していた。さらにトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩のスカンジウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

【0075】

[比較例2]

30

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例4と同様に反応を行った。上相と下相を合わせた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。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約40秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析で求めたところ、99.3%が下相に存在していることが明らかになった。

【0076】

[実施例5]

パーフルオロオクタン4ml及びジオキサ-2,3-ジメチルブタジエン224 $\mu$ l及びメチルビニルケトン248 $\mu$ lを加え、混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス[ビス(10\*,10)イミド]ランタン塩を2,3-ジメチルブタジエンに対して5モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を30で攪拌しながら11時間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

40

【0077】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は93%であった。5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンは上相に99%、下相に1%存在していた。さらにトリス[ビス(10\*,10)イミド]ランタン塩のランタンの存在比をプラ

50

ズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

【0078】

[実施例6]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びクロロベンゼン5mlの混合媒体に、アニソール216mg及び無水酢酸410mgを加えて混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩をアニソールに対して10モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を70で攪拌しながら8時間反応を行った。反応混合物を室温まで冷却し、静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

10

【0079】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は93%であった。p-メトキシアセトフェノンは上相に98%、下相に2%存在していた。さらにトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で分析したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

20

【0080】

[比較例3]

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例6と同様に反応を行った。上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は79%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約45秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.1%が下相に存在していることが明らかになった。

【0081】

[実施例7]

パーフルオロメチルシクロヘキサン5ml及びクロロベンゼン5mlの混合媒体に、アニソール216mg及び無水酢酸410mgを加え、混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩をアニソールに対して6モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を70で攪拌しながら5時間反応を行った。室温に冷却、静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

30

【0082】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は90%であった。p-メトキシアセトフェノンは上相に98%、下相に2%存在していた。さらにトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩のスカンジウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

40

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

【0083】

[比較例4]

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例7と同様に反応を行った。上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は74%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約45秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホ

50

ニル)イミド]イットリビウム塩のイットリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.1%が下相に存在していることが明らかになった。

【0084】

[実施例8]

パーフルオロデカリン4ml及びトルエン5mlの混合媒体に、シクロヘキサノール204mg及び無水酢酸232mgを加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]イットリウム塩をシクロヘキサノールに対して1モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を25で攪拌しながら20分反応を行った。静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

10

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。酢酸シクロヘキシルエステルは上相に99%、下相に1%存在していた。さらにトリス[ビス(C10)イミド]イットリウム塩のイットリウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

次に、表1に示した種々の(C10)イミド金属塩をルイス酸触媒として用い、上記と同様に反応を行った。その結果も表1に示す。

【0085】

20

【表1】

C10イミド 金属塩の金属 種	酢酸シクロヘキシルエ ステルの収率(%)
ハフニウム塩	99
スズ(IV)塩	94
鉛塩	41
カドミウム塩	53
亜鉛塩	51
銀塩	42
ビスマス塩	79

30

【0086】

40

[比較例5]

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イットリウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例8と同様に反応を行った。上相と下相を合わせた酢酸シクロヘキシルエステルの収率は94%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約40秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イットリウム塩のイットリウムの存在比をプラズマ発光分析で求めたところ、99.2%が下相に存在していることが明らかになった

【0087】

[実施例9]

パーフルオロオクタン5ml及びトルエン4mlの混合媒体に、ベンズアルデヒド81

50



mg 及びメチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 165 mg を加え、混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス[トリス(C10)メチド]イッテリビウム塩をベンズアルデヒドに対して1モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を25 で攪拌しながら10分間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

【0088】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた3-トリメチルシリルオキシ-2, 2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は88%であった。3-トリメチルシリルオキシ-2, 2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルは上相に99%、下相に1%存在していた。さらにトリス[トリス(C10)メチド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

10

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

【0089】

[比較例6]

トリス[トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]イッテリビウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例9と同様に反応を行った。上相と下相を合わせた3-トリメチルシリルオキシ-2, 2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は74%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約40秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析で求めたところ、99.3%が下相に存在していることが明らかになった。

20

【0090】

[実施例10]

パーフルオロデカリン2ml 及びジクロロエタン4ml の混合媒体に、ベンズアルデヒド81mg 及びメチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール165mg を加えた。さらにこの溶液中にトリス[トリス(C10)メチド]スカンジウム塩をベンズアルデヒドに対して0.5モル%を添加し、25 で攪拌しながら10分間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

30

【0091】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた3-トリメチルシリルオキシ-2, 2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は86%であった。3-トリメチルシリルオキシ-2, 2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルは上相に99%、下相に1%存在していた。さらにトリス[トリス(C10)メチド]スカンジウム塩のスカンジウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99.9%以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容易であることがわかった。

次に、表2に示した種々の(C10)メチド金属塩をルイス酸触媒として用い、上記と同様に反応を行った。その結果も表2に示す。

40

【0092】

【表 2】

C 1 0 メチド 金属塩の金属 種	3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニル プロピオン酸メチル収率の (%)
ハフニウム塩	9 3
スズ (IV) 塩	7 9
鉛塩	5 1
カドミウム塩	4 6
ガリウム塩	7 2

10

## 【 0 0 9 3 】

## [実施例 1 1]

パーフルオロヘキサン 4 m l 及びジオキササン 4 m l の混合媒体に、ベンズアルデヒド 8 1 m g 及びメチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 1 6 5 m g を加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸触媒としてトリス [ トリス ( C 1 0 ) メチド ] ランタン塩をベンズアルデヒドに対して 1 モル % 添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を 2 5 で攪拌しながら 1 0 分間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は 1 0 秒以内に 2 相に分離した。

20

## 【 0 0 9 4 】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた 3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 8 1 % であった。3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルは上相に 9 9 % 、下相に 1 % 存在していた。さらにトリス [ トリス ( C 1 0 ) メチド ] ランタン塩のランタンの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、9 9 . 9 % 以上が下相に存在していることが明らかになった。

30

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が容易であることがわかった。

## 【 0 0 9 5 】

## [実施例 1 2]

パーフルオロデカリン 4 m l 及びジクロロメタン 4 m l の混合媒体に、ルイス酸触媒としてトリス [ ビス ( C 1 0 ) イミド ] イッテリビウム塩を添加して、ルイス酸触媒組成物を得た。ルイス酸触媒の量は後で用いるベンズアルデヒドに対して 1 モル % を添加した。

次に、ルイス酸触媒組成物に、ベンズアルデヒド 8 1 m g 及びメチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール 1 6 5 m g を加え、2 5 で攪拌しながら 1 0 分間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は 1 0 秒以内に速やかに 2 相に分離した。

40

## 【 0 0 9 6 】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた 3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 8 6 % であった。3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルは上相に 9 9 % 、下相に 1 % 存在していた。さらにトリス [ ビス ( C 1 0 ) イミド ] イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析で測定したところ、9 9 . 9 % 以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が極めて容

50

易であることがわかった。

【0097】

[比較例7]

トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をルイス酸触媒として用いて、実施例12と同様に反応を行った。上相と下相を合わせた3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は74%であった。反応終了後に反応混合物を室温に静置すると、反応混合物は約40秒後に2相に分離した。トリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析で求めたところ、99.3%が下相に存在していることが明らかになった

10

【0098】

[実施例13]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びクロロベンゼン7mlの混合媒体に、アニソール216mg及び無水酢酸410mgを加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩をアニソールに対して10モル%を添加しルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を70で攪拌しながら8時間反応を行った。室温に冷却、静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

【0099】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は93%であった。反応終了後、上相を抜き取り、クロロベンゼン7ml、アニソール216mg、無水酢酸410mgを加えて、70で攪拌しながら8時間反応を行った。上相と下相を合わせたp-メトキシアセトフェノンの収率は92%であった。同様の操作を2回繰り返した。各々のp-メトキシアセトフェノンの収率は94%と93%であった。

20

【0100】

[実施例14]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びトルエン4mlの混合媒体に、シクロヘキサノール204mg及び無水酢酸232mgを加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩をシクロヘキサノールに対して1モル%を添加しルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を、30で攪拌しながら15分反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に速やかに2相に分離した。

30

【0101】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。反応終了後、上相を抜き取り、トルエン4ml、シクロヘキサノール204mg、無水酢酸232mgを加えて、30で攪拌しながら15分反応を行った。上相と下相を合わせた酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。同様の操作を更に4回繰り返した。それぞれの反応によって得られた酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%、100%、99%、及び100%であった。

40

【0102】

[実施例15]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びシクロヘキサン4mlの混合媒体に、2,3-ジメチルブタジエン224 $\mu$ l及びメチルビニルケトン248 $\mu$ lを加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸触媒としてトリス[ビス(C10<sup>\*</sup>, C10)イミド]イッテリビウム塩を2,3-ジメチルブタジエンに対して3モル%を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物は30で攪拌しながら12時間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は10秒以内に2相に分離した。

【0103】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた5-アセ

50

チル - 2 , 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 9 4 % であった。 5 - アセチル - 2 , 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンは上相に 9 8 % 、下相に 2 % 存在していた。さらにトリス [ ビス ( C 1 0 \* , C 1 0 ) イミド ] イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で分析したところ、 9 9 . 9 % 以上が下相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒組成物を用いて反応を行うと、生成物と触媒との分離が容易であることがわかった。

【 0 1 0 4 】

[ 実施例 1 6 ]

パーフルオロメチルシクロヘキサ 3 m l 及び n - デカン 3 m l の混合媒体に、 2 , 3 - ジメチルブタジエン 2 2 4 μ l 及びメチルビニルケトン 2 4 8 μ l を加え、混合物を得た。得られた混合物に、ルイス酸触媒としてトリス [ ビス ( C 1 0 , 8 ) イミド ] イッテリビウム塩を 2 , 3 - ジメチルブタジエンに対して 4 モル % を添加し、ルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を 3 0 で攪拌しながら 1 2 時間反応を行った。室温に静置すると反応混合物は 1 0 秒以内に 2 相に分離した。

10

【 0 1 0 5 】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた 5 - アセチル - 2 , 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 9 2 % であった。 5 - アセチル - 2 , 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンは上相に 9 9 % 、下相に 1 % 存在していた。さらにトリス [ ビス ( C 1 0 , 8 ) イミド ] イッテリビウム塩のイッテリビウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、 9 9 . 9 % 以上が下相に存在していた。

20

以上のことから、反応後に反応混合物は生成物を含む相と触媒を含む相との 2 相に分離し、触媒の回収が極めて容易であることが明らかになった。

【 0 1 0 6 】

[ 実施例 1 7 ]

パーフルオロメチルシクロヘキサ 6 m l 及びジクロロエタン 6 m l の混合媒体に、アニソール 2 1 6 m g 、無水酢酸 4 8 0 m g を加え、混合物を得た。得られた混合物にルイス酸としてトリス [ トリス ( C 1 0 ) メチド ] スカンジウム塩をアニソールに対して 1 0 モル % を添加しルイス酸触媒組成物を得た。得られたルイス酸触媒組成物を 6 0 で攪拌しながら 6 時間反応を行った。室温に冷却、静置すると反応混合物は 1 0 秒以内に速やかに 2 相に分離した。

30

【 0 1 0 7 】

反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、上相と下相を合わせた p - メトキシアセトフェノンの収率は 9 5 % であった。反応終了後、上相を抜き取り、残った下相にジクロロエタン 6 m l 、アニソール 2 1 6 m g 、無水酢酸 4 8 0 m g を加えて、 6 0 で攪拌しながら 7 時間反応を行った。上相と下相を合わせた p - メトキシアセトフェノンの収率は 9 5 % であった。

【 0 1 0 8 】

[ 実施例 1 8 ]

アダマンタノン 1 ミリモルと過酸化水素水 ( 濃度 3 3 w t % ) 1 ミリモルをパーフルオロメチルシクロヘキサ 1 . 5 m l 及びジクロロエタン 1 . 5 m l からなる混合媒体中に加え、触媒としてテトラキス [ ビス ( C 1 0 ) イミド ] スズ塩をアダマンタノンに対して 1 モル % 添加した。その後、 2 5 にて 1 時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後に 2 相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフにより定量分析に付した。アダマンタノンのラクトン体の収率は 8 9 % で、選択率は 9 8 % であった。

40

テトラキス [ ビス ( C 1 0 ) イミド ] スズ塩のスズの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、 9 9 % 以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサ相に存在していることが明らかになった。

【 0 1 0 9 】

50

## [実施例 19]

アダマンタノン 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.5 ミリモルをパーフルオロオクタン 2.0 ml 及びジクロロエタン 1.5 ml からなる混合媒体に加え、触媒としてテトラキス[トリス(C10)メチド]スズ塩をアダマンタノンに対して 1 モル% 添加した。その後、25 にて 40 分攪拌しながら反応をおこなった。静置後に 2 相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフにより定量分析に付した。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含まれるテトラキス[トリス(C10)メチド]スズ塩のスズの存在比を、プラズマ発光分析装置で測定したところ、テトラキス[トリス(C10)イミド]スズ塩 99 % 以上が下相のパーフルオロオクタン相に存在していることが明らかになった。

10

【0110】

## [実施例 20]

シクロヘキサノン 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.6 ミリモルをパーフルオロメチルシクロヘキサノン 2.0 ml 及びジオキサン 1.0 ml からなる混合媒体中に加え、触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩をシクロヘキサノンに対して 1 モル% 添加した。その後、25 にて 40 分攪拌しながら反応をおこなった。静置後に 2 相に分離した反応混合物の上相であるジオキサン相をガスクロマトグラフにより定量分析に付した。 - カプロラクトンの収率は 53 % 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含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩のスズの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、テトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩の 99 % 以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサノン相に存在していることが明らかになった。

20

【0111】

## [実施例 21]

シクロヘキサノン 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.6 ミリモルをパーフルオロメチルシクロヘキサノン 2.0 ml 及びジオキサン 1.0 ml からなる混合媒体中に加え、触媒としてテトラキス[ビス(C10<sup>\*</sup>, C10)イミド]スズ塩をシクロヘキサノンに対して 1 モル% 添加した。その後、25 にて 40 分攪拌しながら反応をおこなった。静置後に相分離した反応混合物の上相であるジオキサン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。 - カプロラクトンの収率は 53 % で、選択率は 100 % であった。上相のジオキサン相を回収し、残った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 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.6 ミリモルおよびジオキサン 1.0 ml を加え、25 にて 40 分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より定量分析に付した。 - カプロラクトンの収率は 54 % で、選択率は 100 % であった。同様の操作を 2 回繰り返した。その結果、 - カプロラクトンの 3 回目の収率は 53 %、選択率は 100 % で、4 回目の収率は 52 %、選択率は 100 % であり、活性低下も無く、ルイス酸触媒のリサイクル化が可能になった。

30

【0112】

## [実施例 22]

アダマンタノン 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.8 ミリモルをパーフルオロメチルシクロヘキサノン 2.0 ml 及びジクロロエタン 1.0 ml からなる混合媒体に加え、触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩をアダマンタノンに対して 1 モル% 添加した。その後、25 にて 40 分攪拌しながら反応をおこなった。静置後に 2 相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。アダマンタノンのラクトン体の収率は 77 % で、選択率は 97 % であった。上相のジクロロエタン相を回収し、残った下相のパーフルオロメチルシクロヘキサノン相にアダマンタノン 1 ミリモル、過酸化水素水（濃度 33 wt %）0.8 ミリモルおよびジクロロエタン 1.0 ml を加え、25 にて 1 時間攪拌しながら反応をおこなった。上相のジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。アダマンタノン

40

50

のラクトン体の収率は76%で、選択率は98%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回目の収率は77%、選択率は98%で、4回目の収率は77%、選択率は98%であり、活性低下も無く、ルイス酸触媒のリサイクル化が可能になった。

【0113】

[実施例23]

n-ジブチルケトン1ミリモル、過酸化水素(濃度33wt%)1.1ミリモルをパーフルオロメチルシクロヘキサン2.0ml及びジクロロエタン2.0mlからなる混合媒体に加え、触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩をn-ジブチルケトンに対して1モル%添加した。その後、80℃にて4時間攪拌しながら反応をおこなった。静置後に2層に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n-ジブチルケトンのエステル体の収率は76%で、選択率は98%であった。

10

【0114】

[実施例24]

n-ブチル酸メチルエステル2ミリモルおよびオクタノール2ミリモルを、パーフルオロデカリン3mlおよびトルエン1mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩を3モル%添加した。その後、80℃にて10時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n-ブチル酸オクチルエステルの収率は91%であった。下相のパーフルオロデカリン相に含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩のスズの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロデカリン相に存在していることが明らかになった。

20

【0115】

[比較例8]

ルイス酸触媒として塩化第2スズ3モル%を用い、実施例24と同様の反応条件下において反応をおこなった。静置後、2層に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n-ブチル酸オクチルエステルの収率は8%だった。

【0116】

30

[実施例25]

n-ブチル酸メチルエステル2ミリモルおよびオクタノール2ミリモルを、パーフルオロデカリン3mlおよびトルエン1mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩を3モル%添加した。その後、80℃にて10時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n-ブチル酸オクチルエステルの収率は91%であった。上相のトルエン相を抜き取り、残った下層にn-ブチル酸2ミリモル、オクタノール2ミリモル、トルエン1mlを加え、その後、80℃にて10時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相のトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n-ブチル酸オクチルエステルの収率は92%であった。

40

同様の操作を2回繰り返し行った。その結果、n-ブチル酸オクチルエステルの3回目の収率は91%で、4回目の収率は91%であり、水存在下でも活性低下は無く、ルイス酸触媒のリサイクル化が可能になった。

【0117】

[実施例26]

安息香酸メチルエステル2ミリモルおよびオクタノール4ミリモルを、パーフルオロデカリン3mlおよびトルエン1mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩を3モル%添加した。その後、80℃にて13時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相のトルエン相をガスクロ

50

マトグラフによる定量分析に付した。安息香酸オクチルエステルの収率は80%であった。下相のパーフルオロデカリン相に含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩のスズの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロデカリン相に存在していることが明らかになった。

【0118】

[実施例27]

シクロヘキシルカルボン酸メチルエステル2ミリモルおよびオクタノール2ミリモルを、パーフルオロデカリン3mlおよびトルエン1mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩を3モル%添加した。その後、80にて11時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。シクロヘキシルカルボン酸オクチルエステルの収率は85%であった。下相のパーフルオロデカリン相に含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]スズ塩のスズの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロデカリン相に存在していることが明らかになった。

10

【0119】

[実施例28]

シクロヘキサノール1ミリモルおよび酢酸1ミリモルを、パーフルオロメチルシクロヘキサン3mlおよびジクロロエタン3mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩を5モル%添加した。その後、50にて6時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。酢酸シクロヘキシルエステルの収率は85%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含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩のハフニウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相に存在していることが明らかになった。

20

本発明のルイス酸触媒含有組成物を用いた反応においては、水存在下でもルイス酸触媒は高活性であり、かつルイス酸触媒はパーフルオロメチルシクロヘキサン相に固定化されていた。

【0120】

30

[実施例29]

シクロヘキサノール1ミリモルおよび酢酸1ミリモルを、パーフルオロオクタン3mlおよびトルエン3mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[トリス(C10)メチド]ハフニウム塩を3モル%添加した。その後、50にて6時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。酢酸シクロヘキシルエステルの収率は85%であった。下相のパーフルオロオクタン相に含まれるテトラキス[トリス(C10)メチド]ハフニウム塩のハフニウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロオクタン相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒含有組成物を用いた反応においては、水存在下でもルイス酸触媒は高活性であり、かつルイス酸触媒はパーフルオロオクタン相に固定化されていた。

40

【0121】

[実施例30]

メタアクリル酸2ミリモルおよびメタノール3ミリモルを、パーフルオロメチルシクロヘキサン5mlおよびジクロロエタン5mlからなる混合媒体中に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩を5モル%添加した。その後、60にて6時間攪拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。メタアクリル酸メチルの収率は87%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含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩のハフニウムの存在比をプラズマ発光分析装置で

50

測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相に存在していることが明らかになった。

本発明のルイス酸触媒含有組成物を用いた反応においては、水存在下でもルイス酸触媒は高活性であり、かつルイス酸触媒はパーフルオロメチルシクロヘキサン相に固定化されていた。

#### 【0122】

##### [実施例31]

アダマンタノン2ミリモルおよび過酸化水素水(濃度35wt%)1ミリモルを、パーフルオロメチルシクロヘキサン3mlおよびジクロロエタン3mlからなる混合媒体に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩をアダマンタノンに対して1モル%添加した。その後、25℃にて30分撹拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。アダマンタノンのラクトン体の、過酸化水素に対する収率は93%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含まれるテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩のハフニウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相に存在していることが明らかになった。

10

本発明のルイス酸触媒含有組成物を用いた反応においては、水存在下でもルイス酸触媒は高活性であり、かつルイス酸触媒はパーフルオロメチルシクロヘキサン相に固定化されていた。

20

#### 【0123】

##### [実施例32]

シクロヘキサノール1ミリモルおよび酢酸1ミリモルを、パーフルオロメチルシクロヘキサン3mlおよびジクロロエタン3mlからなる混合媒体に加え、触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩を5モル%添加した。その後、50℃にて6時間撹拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。酢酸シクロヘキシルエステルの収率は85%であった。

#### 【0124】

上相のジクロロエタン相を抜き取り、下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相にシクロヘキサノール1ミリモル、酢酸1ミリモル、ジクロロエタン3mlを加え、その後50℃にて6時間撹拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。酢酸シクロヘキシルエステルの収率は83%であった。

30

同様の操作を2回繰り返した。その結果、酢酸シクロヘキシルエステルの3回目の収率は85%で、4回目の収率は84%、5回目の収率は86%であり、水存在下でも活性低下も無く、ルイス酸触媒のリサイクル化が可能になった。

#### 【0125】

##### [実施例33]

アダマンタノン2ミリモルおよび過酸化水素水(濃度35wt%)1ミリモルを、パーフルオロメチルシクロヘキサン3mlおよびジクロロエタン3mlからなる混合媒体中に加え、触媒として、テトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩をアダマンタノンに対して1モル%添加した。その後、25℃にて30分撹拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。アダマンタノンのラクトン体の、過酸化水素に対する収率は91%であった。

40

#### 【0126】

上相のジクロロエタン相を抜き取り、残った下相にアダマンタノン2ミリモル、過酸化水素水(濃度35wt%)1ミリモル、ジクロロエタン3mlを加え、その後、25℃にて1時間撹拌しながら反応を行った。静置後、2相に分離した反応混合物の上相であるジ

50



クロロエタン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。ラクトン体の収率は92%であった。同様の操作を2回繰り返した。その結果、ラクトン体の3回目の収率は91%、4回目の収率は91%であった。

本発明のルイス酸触媒含有触媒組成物を用いると、水存在下でもルイス酸触媒の活性低下も無く、ルイス酸触媒のリサイクル化が可能になった。

【0127】

[実施例34]

パーフルオロメチルシクロヘキサン4ml及びジクロロエタン3mlからなる混合媒体に2,3-ジメチルプタジエン166mg、メチルビニルケトン200mgを加え、ルイス酸触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩を2,3-ジメチルプタジエンに対して3モル%を添加し、30℃にて1時間反応を行った。その後、2相に分離した反応混合物の上相であるジクロロエタン相をガスクロマトグラフによる分析に付した。その結果、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。さらにテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩のハフニウムの存在比をプラズマ発光分析装置で測定したところ、99%以上が下相のパーフルオロメチルシクロヘキサン相に存在していることが明らかになった。

【0128】

[実施例35]

内容70mlの反応槽の上から10mmの位置及び下から10mmの位置に、内径7mmのガラス管をそれぞれ接続し、10mlのデカンター(相分離器)を取り付けた。反応槽にパーフルオロメチルシクロヘキサン25mlおよび触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩0.25ミリモルを仕込んだ。反応槽を激しく攪拌しながら、反応槽の下部から、シクロヘキサノール0.51モルと無水酢酸0.56モルを含む300mlのトルエン溶液を23ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。反応槽の温度は室温にして、100時間連続運転で反応をおこない、その間、反応混合物の一部をデカンターへ送った。デカンターにおいては、反応混合物をトルエン相とパーフルオロシクロヘキサン相に分離し、上相の、目的生成物を含むトルエン相を連続的に抜き取り、それと同時に、下相の、触媒を含むパーフルオロメチルシクロヘキサン相をデカンター下部から抜き出して反応槽へ循環した。分取したトルエン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、目的生成物である酢酸シクロヘキシルエステルの収率は100時間後でも98%以上であった。トルエン相のイッテリビウムの含量をプラズマ発光分析で確認したところ、1ppm以下であった。

上記の連続反応においては、ルイス酸触媒が生成物を含むトルエン相へ移動することによる触媒のロスもなく、100時間の連続運転中に触媒の活性低下も見られなかった。

【0129】

[実施例36]

内容70mlの反応槽の上から10mmの位置及び下から10mmの位置に、内径7mmのガラス管をそれぞれ接続し、10mlのデカンター(相分離器)を取り付けた。反応槽にパーフルオロメチルシクロヘキサン25mlおよび触媒としてテトラキス[ビス(C10<sup>\*</sup>, C10)イミド]ハフニウム塩0.25ミリモルを仕込んだ。反応槽を激しく攪拌しながら、反応槽の下部から、シクロヘキサノール0.51モルと無水酢酸0.56モルを含む300mlのトルエン溶液を40ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。反応槽の温度は室温にして、100時間連続運転で反応をおこない、その間、反応混合物の一部をデカンターへ送った。デカンターにおいては、反応混合物をトルエン相と上相に分離し、上相の、目的生成物を含むトルエン相を連続的に抜き取り、それと同時に、下相の、触媒を含むパーフルオロメチルシクロヘキサン相をデカンターの下部から抜き出して反応槽へ循環した。分取したトルエン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、目的生成物である酢酸シクロヘキシルエステルの収率は100時間後でも98%以上であった。トルエン相のイッテリビウムの含量をプラズマ発光分析で確認したところ、1ppm以下であった。

上記の連続反応においては、ルイス酸触媒が目的生成物を含むトルエン相へ移動することによる触媒のロスもなく、かつ触媒の活性低下は見られなかった。

【0130】

[実施例37]

直径20mm、高さ85mmの縦型のカラムの上部から20mmの位置に、一部が貫通するようにして仕切板を配置した。そこにパーフルオロメチルシクロヘキサン4mlと触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、シクロヘキサノール15ミリモル、無水酢酸16ミリモルを含む100mlのジクロロエタン溶液を移動相としてカラムの下部から9ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は35  
10  
にして、100時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるジクロロエタン相を連続的に抜き取った。抜き取ったジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。ジクロロエタン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるスカンジウムは1ppm以下であった。

【0131】

[実施例38]

仕切板を配置しない以外は、実施例37と同じ型のカラムを用いた。カラムにパーフルオロオクタノール4mlと触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、シクロヘキサノール15ミリモル、無水酢酸16ミリモルを含む100mlのトルエン溶液を移動相としてカラムの下部から8ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は35  
20  
にして、100時間反応を行い、その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるトルエン相を連続的に抜き取った。抜き取ったトルエン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。トルエン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるスカンジウムは1ppm以下であった。

【0132】

[実施例39]

実施例37と同様のカラムを用いた。カラムにパーフルオロメチルシクロヘキサン4mlと、触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、シクロヘキサノール15ミリモルと無水酢酸16ミリモルを含む100mlのクロロベンゼン溶液を移動相としてカラムの下部から8ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は30  
30  
にして、100時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるクロロベンゼン相を連続的に抜き取った。抜き取ったクロロベンゼン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、酢酸シクロヘキシルエステルの収率は98%であった。クロロベンゼン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるスカンジウムは1ppm以下であった。

【0133】

[実施例40]

実施例37と同様のカラムを用いた。カラムにパーフルオロメチルシクロヘキサン4mlと触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、シクロヘキサノール15ミリモル、無水酢酸16ミリモルを含む100mlのジクロロエタン溶液を移動相として12ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は35  
40  
にして100時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるジクロロエタン相を連続的に抜き取った。抜き取ったジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。ジクロロエタン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるハフニウムは1ppm以下  
50

であった。

【0134】

[実施例41]

実施例37と同様のカラムを用いた。カラムにパーフルオロメチルシクロヘキサン4mlと触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、シクロヘキサノール15ミリモル、無水酢酸16ミリモルを含む100mlのジオキサン溶液を移動相として12ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は35℃にして100時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるジオキサン相を連続的に抜き取った。抜き取ったジオキサン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。ジオキサン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるハフニウムは1ppm以下であった。

10

【0135】

[実施例42]

実施例37と同様のカラムを用いた。カラムにパーフルオロオクタン4mlと触媒としてテトラキス[ビス(C10)イミド]ハフニウム塩0.03ミリモルを添加し、固定相とした。カラムの下相部の固定相を攪拌しながら、2,3-ジメチルブタジエン15ミリモル、無水酢酸18ミリモルを含む100mlのジクロロエタン溶液を移動相として5ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。カラム内の反応相の温度は40℃にして、50時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるジクロロエタン相を連続的に抜き取った。抜き取ったジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は76%であった。ジクロロエタン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるハフニウムは1ppm以下であった。

20

【0136】

[実施例43]

内容量50mlの槽型反応器にパーフルオロオクタン4mlと触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]イッテリビウム塩0.05ミリモルを添加し、固定相とした。反応器の下相部の固定相を攪拌しながら、2,3-ジメチルブタジエン15ミリモル、メチルビニルケトン18ミリモルを含む100mlのジクロロエタン溶液を移動相として5ml/時間の流量でポンプを用いて送液した。槽内の反応相の温度は35℃にして、40時間反応を行った。その間、反応混合物の相分離によって上相に分離されてくるジクロロエタン相を連続的に抜き取った。抜き取ったジクロロエタン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は75%であった。ジクロロエタン相をプラズマ発光分析に付したところ、そこに含まれるイッテリビウムは、1ppm以下であった。

30

【0137】

[実施例44]

内径15mm、長さ300mmのジャケット付きスタティックミキサーをパイプ型反応器として用いた。スタティックミキサーに、触媒としてトリス[ビス(C10)イミド]スカンジウム塩0.5ミリモルをパーフルオロオクタン500mlに溶解した溶液と、シクロヘキサノール100ミリモルと無水酢酸200ミリモルを含む500mlのジオキサン溶液を、同時に30ml/時間でポンプを用いて送液した。ジャケットには約35℃の温水をポンプで循環させた。パイプ型反応器から流出した反応相を分離槽で連続的に分離し、下相の触媒相は繰り返し反応器に供給した。上相のジオキサン相は経時的に分析し、目的生成物の生成量が一定になるまで繰り返し反応器に供給して反応を続けた。酢酸シクロヘキシルエステルの収率は99%であった。

40

【0138】

[実施例45]

ルイス酸触媒としてテトラキス[トリス(C10)メチド]スズ塩3mol%を用いる

50

以外は実施例 2 4 と実質的に同様に反応をおこなった。反応終了後に反応混合物を静置し、2 相に分離した反応混合物の上相であるトルエン相をガスクロマトグラフによる定量分析に付した。n - ブチル酸オクチルエステルの収率は 9 2 % であった。プラズマ発光分析の結果、下相のパーフルオロデカリン相にはテトラキス [ トリス ( C 1 0 ) メチド ] スズ塩のスズが 9 9 % 以上存在していた。

【 0 1 3 9 】

[ 実施例 4 6 ]

内容 7 0 m l の反応槽の上から 1 0 m m の位置及び下から 1 0 m m の位置に、内径 7 m m のガラス管をそれぞれ接続し、1 0 m l のデカンター ( 相分離器 ) を取り付けた。実施例 3 5 と同様に反応槽にパーフルオロメチルシクロヘキサン 2 5 m l および触媒としてトリス [ トリス ( C 1 0 ) メチド ] スカンジウム塩 0 . 2 5 ミリモルを仕込んだ。反応槽を激しく攪拌しながら、反応槽の下部から、シクロヘキサノール 0 . 5 1 モルと無水酢酸 0 . 5 6 モルを含む 3 0 0 m l のトルエン溶液を 2 3 m l / 時間の流量でポンプを用いて送液した。反応槽の温度は室温にして、1 0 0 時間連続運転で反応をおこない、その間、反応混合物の一部をデカンターへ送った。デカンターにおいては、反応混合物をトルエン相とパーフルオロシクロヘキサン相に分離し、上相の、目的生成物を含むトルエン相を連続的に抜き取り、それと同時に、下相の、触媒を含むパーフルオロメチルシクロヘキサン相をデカンター下部から抜き出して反応槽へ循環した。分取したトルエン相をガスクロマトグラフにて分析した結果、目的生成物である酢酸シクロヘキシルエステルの収率は 1 0 0 時間後でも 9 9 % 以上であった。トルエン相のイッテリビウム含量をプラズマ発光分析で確認したところ、1 p p m 以下であった。

上記の連続反応においては、ルイス酸触媒が生成物を含むトルエン相へ移動することによる触媒のロスもなく、1 0 0 時間の運転中に触媒の活性低下も見られなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 0 】

本発明のルイス酸触媒組成物を酸触媒反応に用いると、ルイス酸触媒が高活性であるだけでなく、反応混合物からのルイス酸触媒の分離・回収が容易であり、ルイス酸触媒活性の低下を伴うことなく触媒の再利用が可能となる。また、本発明のルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行う方法においては、反応混合物の相分離速度が非常に速いため、複雑な装置を用いたり、相分離工程を繰り返し実施することなく、容易且つ簡便にルイス酸触媒の存在下で進行する反応を連続的に行うことが可能となる。更に本発明のルイス酸触媒は、従来のルイス酸触媒に比べてフッ素化合物媒体に対する溶解性が改善され、且つ高活性であることから、触媒の活性が低下することなく、有利に酸触媒反応に用いることができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	49/543 (2006.01)	C 0 7 C	49/543
C 0 7 C	67/03 (2006.01)	C 0 7 C	67/03
C 0 7 C	67/42 (2006.01)	C 0 7 C	67/42
C 0 7 C	69/22 (2006.01)	C 0 7 C	69/22
C 0 7 C	69/75 (2006.01)	C 0 7 C	69/75 Z
C 0 7 C	69/78 (2006.01)	C 0 7 C	69/78

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成15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)

- (56) 参考文献 特開2001-039896 (JP, A)  
 特開2001-190962 (JP, A)  
 特開2002-320858 (JP, A)  
 特開2003-190803 (JP, A)  
 特開2003-190804 (JP, A)

## (58) 調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B01J 21/00~38/74  
 C07D 313/04、493/08