

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4127917号
(P4127917)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int.Cl.	F I
B 0 1 J 31/02 (2006.01)	B O 1 J 31/02 1 O 3 Z
C 0 7 F 5/00 (2006.01)	C O 7 F 5/00 D
C 0 7 F 3/06 (2006.01)	C O 7 F 3/06
C 0 7 F 9/94 (2006.01)	C O 7 F 9/94
C 0 7 C 2/52 (2006.01)	C O 7 C 2/52

請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-21603	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成11年1月29日(1999.1.29)		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2000-219692(P2000-219692A)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成12年8月8日(2000.8.8)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成17年7月13日(2005.7.13)	(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
		(72) 発明者	山元 文彦 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	中嶋 斉 神奈川県横浜市旭区川島町2950-25

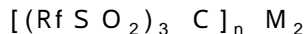
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式で示される、トリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩からなる酸触媒。



(但し、Rfは炭素数1以上のパーフルオロアルキル基を、 M_2 は、Yb、La、Sc、Cu、Y、Cd、亜鉛、ビスマスから選ばれる元素を表す。nは M_2 の原子価と同数の整数を表す。)

【請求項2】

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Sc、Cu、Y、亜鉛、ビスマスから選ばれる元素である請求項1に記載の酸触媒のディールスアルダー反応への使用。

【請求項3】

該 M_2 で表される元素がYb、La、Sc、Yから選ばれる元素である請求項1に記載の酸触媒のディールスアルダー反応への使用。

【請求項4】

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Sc、Cdから選ばれる元素である請求項1に記載の酸触媒のフリーデルクラフト反応への使用。

【請求項5】

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Scから選ばれる元素である請求項1に記載の酸触媒のフリーデルクラフト反応への使用。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明はトリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩およびその金属塩からなる酸触媒に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

従来のルイス酸、例えば塩化アルミニウム、四塩化チタン等においては化学量論量の反応であったり、反応溶媒が限定されるなどの欠点があった。トリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩の金属種としてリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムを用いたものは米国特許第 5 2 7 3 8 4 0 号および同第 5 5 5 4 6 6 4 号明細書に記載されているが、酸触媒としての記載は無い。

10

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、高活性酸触媒を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

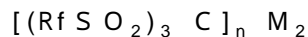
本発明者らは、鋭意検討の結果、トリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩がルイス酸触媒として高活性であることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

【 0 0 0 5 】

20

[1] 下記式で示される、トリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩からなる酸触媒。



(但し、Rfは炭素数 1 以上のパーフルオロアルキル基を、 M_2 は、Yb、La、Sc、Cu、Y、Cd、亜鉛、ビスマスから選ばれる元素を表す。nは M_2 の原子価と同数の整数を表す。)

[2]

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Sc、Cu、Y、亜鉛、ビスマスから選ばれる元素である [1] に記載の酸触媒のディールスアルダー反応への使用。

[3]

該 M_2 で表される元素がYb、La、Sc、Yから選ばれる元素である [1] に記載の酸触媒のディールスアルダー反応への使用。

30

[4]

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Sc、Cdから選ばれる元素である [1] に記載の酸触媒のフリーデルクラフト反応への使用。

[5]

該 M_2 で表される元素が、Yb、La、Scから選ばれる元素である [1] に記載の酸触媒のフリーデルクラフト反応への使用。

【 0 0 0 6 】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の化合物である次式で示されるトリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メチドの金属塩がルイス酸触媒として高活性であることを見出した。

40

【 0 0 0 7 】

$[(RfSO_2)_3C]_n M_2$ (但し、Rfは炭素数 1 以上のパーフルオロアルキル基を、 M_2 は、Yb、La、Sc、Cu、Y、Cd、亜鉛、ビスマスから選ばれる元素を、nは該当する金属の原子価と同数の整数を表す。)

式中、Rfは、炭素数 1 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 1 ~ 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。

50

【0008】

該トリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドの金属塩の製造は、一般的にはトリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドと、該当する金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、酢酸塩から選ばれる化合物とを、水溶液中、有機溶媒中また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し、合成することができる。該トリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドの合成は米国特許第5554664号明細書に記載の方法に従っておこなうことができる。

【0009】

本発明の酸触媒は求核性試薬反応用の触媒として利用が可能である。ここで言う求核性試薬とは、本発明の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が挙げられる。その他、該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。反応例としては上記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。さらにはアルコールの脱水反応、*o*-グリコシル化等の脱水縮合反応、オレフィン類の重合にも用いることが可能である。

【0010】

これらの反応にトリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドの金属塩を触媒として使用すると反応が加速され、収率が向上することによる高効率触媒となることが明らかになった。トリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドの金属塩触媒の添加量は反応基質に対して0.001～10倍molを使用することができ、好ましくは0.01～2倍molである。反応温度は、反応基質および触媒添加量により異なるが-80～200である。また、反応時間は反応基質、反応温度、触媒添加量により異なるが、数分～72時間である。また反応溶媒は炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の汎用の溶媒の使用が可能である。

【0011】

【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。

【0012】

【製造例1】

トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドのイッテルビウム塩合成 トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド3.0gを水15mlに加え、攪拌しながら炭酸イッテルビウム0.76gを添加した。20で7時間反応させた後、沈殿物を濾別した。残りの水溶液を50、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドのイッテルビウム塩3.3gを得た。

元素分析（括弧内は理論値）

Yb = 12.1 (12.3) %、 C = 10.1 (10.2) % O = 20.7 (20.5) %、 F = 36.8 (36.5) % S = 20.4 (20.5) %

【0013】

【製造例2】

トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのランタン塩の合成 トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチド3.0gを水10mlとアセトニトリル10mlの溶液に加え、攪拌しながら炭酸ランタン0.32g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、沈殿物を濾別した。残りの溶液を50、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのランタン塩3.1gを得た

。

元素分析（括弧内は理論値）

$L a = 4.9 (5.1) \%$ 、 $C = 17.4 (17.2) \%$ $O = 10.8 (10.6) \%$ 、 $F = 56.8 (56.5) \%$ $S = 10.3 (10.6) \%$

【0014】

【製造例3】

トリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチドの亜鉛塩の合成 トリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチド2.0gを水15mlに加え、攪拌しながら酸化亜鉛0.12g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、沈殿物を濾別した。残りの溶液を50℃、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90℃、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチドの亜鉛塩1.9gを得た。

10

元素分析（括弧内は理論値）

$Z n = 3.5 (3.7) \%$ 、 $C = 17.5 (17.5) \%$ $O = 10.9 (10.7) \%$ 、 $F = 57.2 (57.4) \%$ $S = 10.7 (10.8) \%$

【0015】

【製造例4】

トリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチドのスカンジウム塩合成 トリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチド5.0gを水10mlとアセトニトリル10mlの溶液に加え、攪拌しながら酢酸スカンジウム0.26g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。残りの溶液を50℃、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90℃、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチドのスカンジウム塩4.7gを得た。

20

。

元素分析（括弧内は理論値）

$S c = 0.9 (1.0) \%$ 、 $C = 20.5 (20.3) \%$ $O = 6.7 (6.5) \%$ 、 $F = 65.3 (65.6) \%$ $S = 6.3 (6.5) \%$

【0016】

【製造例5】

トリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチドの鉛塩の合成 トリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチド5.0gを水15mlとアセトニトリル10mlの溶液に加え、攪拌しながら酢酸鉛（2価）3水和物0.65g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。残りの溶液を50℃、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90℃、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロオクタンシルホニル）メチドの鉛塩5.1gを得た。

30

元素分析（括弧内は理論値）

$P b = 6.8 (6.6) \%$ 、 $C = 19.4 (19.2) \%$ $O = 6.0 (6.1) \%$ 、 $F = 61.8 (61.9) \%$ $S = 6.4 (6.1) \%$

【0017】

【製造例6】

トリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチドの銅塩の合成 トリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチド3.0gを水10mlとアセトニトリル10ml溶液に加え、攪拌しながら酢酸銅（2価）0.32g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。残りの溶液を50℃、1～10mmHgで減圧濃縮乾燥した後、さらに90℃、0.01mmHgで24時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチドの銅塩2.9gを得た。

40

元素分析（括弧内は理論値）

$C u = 3.3 (3.6) \%$ 、 $C = 17.4 (17.5) \%$ $O = 10.8 (10.7) \%$ 、 $F = 57.5 (57.4) \%$ $S = 10.9 (10.8) \%$

【0018】

50

【製造例 7】

トリス（パーフルオロオクタンスルホニル）メチドの銀塩の合成 トリス（パーフルオロオクタンスルホニル）メチド 5.0 g を水 15 ml とアセトニトリル 5 ml の溶液に加え、攪拌しながら炭酸銀 0.56 g 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、沈殿物を濾別した。残りの溶液を 50 、1 ~ 10 mmHg で減圧濃縮乾燥した後、さらに 70 、0.01 mmHg で 24 時間乾燥した。固体のトリス（パーフルオロオクタンスルホニル）メチドの銀塩 5.2 g を得た。

元素分析（括弧内は理論値）

A g = 6.9 (6.9) %、 C = 19.2 (19.1) % O = 5.9 (6.1) %、 F = 61.6 (61.7) % S = 6.1 (6.1) %

10

【0019】

【製造例 8】

トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのマグネシウム塩合成 トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチド 3.0 g を水 15 ml に加え、攪拌しながら酢酸マグネシウム 4 水和物 0.37 g 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。残りの溶液を 50 、1 ~ 10 mmHg で減圧濃縮乾燥した後、さらに 100 、0.01 mmHg で 24 時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのマグネシウム塩 2.8 g を得た。

元素分析（括弧内は理論値）

M g = 1.2 (1.4) %、 C = 18.1 (17.9) % O = 11.2 (11.0) %、 F = 58.5 (58.7) % S = 11.0 (11.0) %

20

【0020】

【製造例 9】

トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのビスマス塩合成 トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチド 3.0 g を水 15 ml 、アセトニトリル 10 ml 中に加え、攪拌しながら酢酸ビスマス 0.45 g 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。溶液を 50 、1 ~ 10 mmHg で減圧濃縮乾燥した後、さらに 80 、0.01 mmHg で 24 時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのビスマス塩 3.2 g を得た。

元素分析（括弧内は理論値）

B i = 7.2 (7.5) % C = 17.0 (16.8) % O = 10.4 (10.3) %、 F = 55.3 (55.1) % S = 10.1 (10.3) %

30

【0021】

【製造例 10】

トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのイットリウム塩の合成 トリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチド 3.0 g を水 10 ml とアセトニトリル 5 ml の溶液に加え、攪拌しながら炭酸イットリウム 0.27 g 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、沈殿物を濾別した。残りの溶液を 50 、1 ~ 10 mmHg で減圧濃縮乾燥した後、さらに 90 、0.01 mmHg で 24 時間乾燥した。白色固体のトリス（パーフルオロブタンスルホニル）メチドのイットリウム塩 2.9 g を得た。

元素分析（括弧内は理論値）

Y = 3.3 (3.3) %、 C = 17.4 (17.5) % O = 10.6 (10.8) %、 F = 57.9 (57.6) % S = 10.9 (10.8) %

40

【0022】

【実施例 1】

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、製造例 1 で合成したトリス（パーフルオロメタンスルホニル）メチドのイッテルビウム塩を 2,3-ジメチルブタジエンに対して 5 mol % 加えて室温下、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

50

ル - 2 , 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 9 5 % であった。

【 0 0 2 3 】

【 実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 3 】

実施例 1 と同様の反応条件下による製造例 2 ~ 1 0 で合成した化合物での触媒効果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

	触 媒	反応収率(%)
実施例 2	$\text{La}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	9 5
実施例 3	$\text{Zn}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	6 8
実施例 4	$\text{Sc}[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	9 7
比較例 1	$\text{Pb}[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	5 6
実施例 5	$\text{Cu}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	7 7
比較例 2	$\text{Ag}[(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)_3\text{C}]$	3 0
比較例 3	$\text{Mg}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	4 8
実施例 6	$\text{Bi}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	6 3
実施例 7	$\text{Y}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	9 0

10

20

【 0 0 2 5 】

【 比較例 4 】

実施例 1 と同様の反応条件下、無触媒での反応をおこなった。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 1 . 2 % であった。

【 0 0 2 6 】

【 実施例 8 】

アニソール 3 . 0 g、無水酢酸 5 . 6 g をベンゾトリフルオライド 5 m l 中に加え、触媒としてトリス (パーフルオロメタンスルホニル) メチドのイッテリビウム塩をアニソールに対して 5 m o l % 添加し、5 0 °C にて 3 時間攪拌下反応をおこなった。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。p - メトキシアセトフェノンの収率は 9 7 % であった。

30

【 0 0 2 7 】

【 実施例 9 ~ 1 1 および比較例 5 ~ 7 】

実施例 8 と同様の反応条件下による触媒効果を表 2 に示す。

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

	触 媒	反応収率(%)
<u>実施例 9</u>	$\text{Sc}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	98
<u>実施例 10</u>	$\text{La}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_3$	94
<u>比較例 5</u>	$\text{Cu}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	49
<u>実施例 11</u>	$\text{Cd}[(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}]_2$	64
<u>比較例 6</u>	無添加	0.1
<u>比較例 7</u>	AlCl_3	5

【0029】

【発明の効果】

求核性試薬の反応において高活性ルイス酸触媒として用いることができるトリス（パーフルオロアキルスルホニル）メチドの金属塩を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 45/46 (2006.01) C 0 7 C 45/46

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特表2001-518393(JP,A)
特開平10-230167(JP,A)
特表平11-501909(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00~38/74
C07C 2/52、45/56
C07F 3/06、5/00、9/94
JSTPlus(JDreamII)
CAplus(STN)