

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4234461号
(P4234461)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J 31/26	(2006.01)	BO1J 31/26	Z
CO7C 45/69	(2006.01)	CO7C 45/69	
CO7C 49/543	(2006.01)	CO7C 49/543	
CO7C 67/08	(2006.01)	CO7C 67/08	
CO7C 69/14	(2006.01)	CO7C 69/14	

請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-37165 (P2003-37165)
 (22) 出願日 平成15年2月14日(2003.2.14)
 (65) 公開番号 特開2004-243247 (P2004-243247A)
 (43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)
 審査請求日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(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)

(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

(74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100108903
 弁理士 中村 和広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固定化ルイス酸触媒

(57) 【特許請求の範囲】

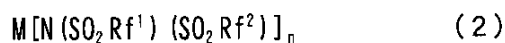
【請求項1】

水酸基と反応して結合しうる官能基を備えた $C_1 \sim C_{40}$ のフッ素化炭化水素化合物の前記官能基が、水酸基を有する金属酸化物中の水酸基とエーテル結合してなる金属酸化物に、化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれた少なくとも一種のルイス酸触媒が担持されている固定化ルイス酸触媒。

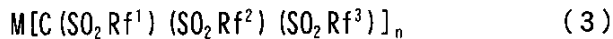
【化1】



【化2】



【化3】



(式(1)~(3)において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子から選ばれた少なくとも一種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_4 \sim C_{20}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()、又はヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()であり、置換基()及び()のそれぞれの部分置換体は、置換基()及び()の飽和若しくは不飽和の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選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、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、希土類を含む遷移金属、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスから選ばれた元素、nは、Mの原子価と同数の整数を表す。)

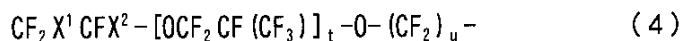
10

【請求項2】

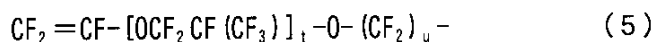
化学式(1)、(2)及び(3)において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ の置換基()が、各々独立に、化学式(4)及び(5)から選ばれた少なくとも一種の置換基であることを特徴とする請求項1記載の固定化ルイス酸触媒。

20

【化4】



【化5】



30

(式中、 X^1 及び X^2 は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子から選ばれた少なくとも一種の原子であり、tは、1~4の整数であり、uは、1~4の整数である。)

【請求項3】

請求項1記載の固定化ルイス酸触媒を用いた酸触媒反応方法。

【請求項4】

水系媒体を用いることを特徴とする請求項3記載の酸触媒反応方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物に固定化されたルイス酸触媒及びその固定化されたルイス酸触媒を用いる反応方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

化学式(1)で表されるスルホン酸金属塩、化学式(2)で表されるスルホニルイミド金属塩及び化学式(3)で表されるスルホニルメチド金属塩は、ルイス酸性を示す。

【0003】

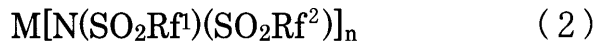
50

【化6】



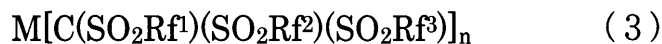
【0004】

【化7】



【0005】

【化8】



【0006】

(式(1)～(3)において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子から選ばれた少なくとも一種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_4 \sim C_{20}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()、又はヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()であり、置換基()及び()のそれぞれの部分置換体は、置換基()及び()の飽和若しくは不飽和の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選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、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、希土類を含む遷移金属、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスから選ばれた元素、nは、Mの原子価と同数の整数を表す。)

【0007】

しかしながら、これらの金属塩は、水や含水有機溶媒を用いる水系媒体中では溶解又は一部溶解したり、オイル状又はゲル状になる。さらに、吸湿性があるために、ルイス酸触媒として使用する際に、反応系からの分離や再使用に困難を伴う。水系媒体中では、有機化合物は難溶性のために反応が遅く、工業的実用性の面で問題があった。

一方、有機溶媒を用いた反応は、有機溶媒の毒性等の環境面での問題、可燃性、爆発性といった安全面での問題を抱えていた。これら金属塩をシクロデキストリン-エピクロロヒドリン共重合体に担持して用いる、水系媒体中での反応が知られているが(特許文献1参照)、共重合体の強度の問題から、工業的には長時間の反応を繰り返し行う方法には適さない場合があった。

【0008】

また、多フッ素置換された炭化水素基を有する、シリカゲル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレングリコール共重合体等のプラスチックビーズに、イリジウム、ロジウム、パラジウム等の遷移金属錯体を担持して触媒反応を行う方法(特許文献2参照)が知られているが、触媒のリサイクル使用の具体的な記載は無い。

さらに、多フッ素置換された炭化水素基を有するシリカゲルにパラジウム錯体を担持して、触媒のリサイクルを行う方法(非特許文献1参照)も知られているが、触媒をリサイクル使用すると活性の低下が見られる場合が多く、汎用性が無い。しかも、これら特許文献2及び非特許文献1に記載の方法は、いずれも有機媒体とフッ素化合物媒体からなる二相系媒体中、及び有機媒体中で行われる方法であり、水や含水有機溶媒を用いる水系媒体中での反応方法については全く記載がない。

【0009】

【特許文献1】

10

20

30

40

50

特開 2001-213836 号公報

【特許文献 2】

国際公開第 02/04120 号パンフレット

【非特許文献 1】

Angewandte Chemie International Edition, 2002, Vol. 41, No.23, p4500-4503.

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、固定化ルイス酸触媒及びその固定化ルイス酸触媒を用いる反応方法、特に水系媒体中での反応方法を提供すること、さらには該反応方法において、ルイス酸触媒の分離及び再使用が容易な反応方法を提供することを目的とするものである。

10

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水系媒体中での反応方法、さらにはルイス酸の分離、再使用が容易な反応方法を鋭意検討した結果、直鎖状、環状又は分枝状構造からなる $C_1 \sim C_{40}$ の全フッ素化炭化水素化合物、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化合物、さらにはケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄から選ばれた少なくとも一種の原子を骨格に有する、全フッ素化炭化水素化合物及び部分置換体を化学的に結合させたシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア等の金属酸化物に、前記化学式(1)で表されるスルホン酸金属塩、化学式(2)で表されるスルホニルイミド金属塩、及び化学式(3)で表されるスルホニルメチド金属塩から選ばれた少なくとも一種を包含するルイス酸触媒を固定化してなる固定化ルイス酸触媒を、水中、又は水と有機溶媒からなる水系媒体中で使用して反応を行うことにより、水系媒体中での反応が促進され、かつ、ルイス酸触媒の分離、再使用が容易であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【0012】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 水酸基と反応して結合しうる官能基を備えた $C_1 \sim C_{40}$ のフッ素化炭化水素化合物の前記官能基が、水酸基を有する金属酸化物中の水酸基と化学結合してなる金属酸化物に、化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれた少なくとも一種のルイス酸触媒が担持されている固定化ルイス酸触媒。

30

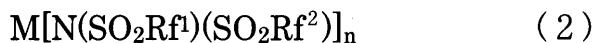
【0013】

【化9】



【0014】

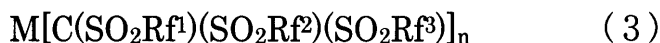
【化10】



40

【0015】

【化11】



【0016】

(式(1)~(3))において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子から選ばれた少なくとも一種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_4 \sim C_{20}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()、又はヘテロ原子を有していない、 $C_1 \sim C_{16}$ の飽和若しくは不飽和の全フッ素化炭化水素基、

50

及びその部分置換体から選ばれた少なくとも一種の置換基()であり、置換基()及び()のそれぞれの部分置換体は、置換基()及び()の飽和若しくは不飽和の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選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、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、希土類を含む遷移金属、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスから選ばれた元素、nは、Mの原子価と同数の整数を表す。)

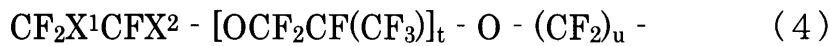
【0017】

[2] 水酸基と反応して結合しうる官能基を備えた $C_1 \sim C_{40}$ のフッ素化炭化水素化合物の前記官能基と、水酸基を有する金属酸化物中の水酸基との化学結合が、エーテル結合及び/又はエステル結合であることを特徴とする[1]に記載の固定化ルイス酸触媒。 10

[3] 化学式(1)、(2)及び(3)において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ の置換基()が、各々独立に、化学式(4)及び(5)から選ばれた少なくとも一種の置換基であることを特徴とする[1]に記載の固定化ルイス酸触媒。

【0018】

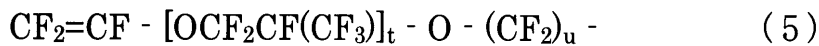
【化12】



20

【0019】

【化13】



【0020】

(式中、 X^1 及び X^2 は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子から選ばれた少なくとも一種の原子であり、tは、1~4の整数であり、uは、1~4の整数である。)

[4] [1]に記載の固定化ルイス酸触媒を用いた酸触媒反応方法。

[5] 水系媒体を用いることを特徴とする[4]に記載の酸触媒反応方法。 30

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の固定化ルイス酸触媒におけるルイス酸触媒は、化学式(1)、(2)及び(3)で示されるものである。

【0021】

【化14】



【0022】

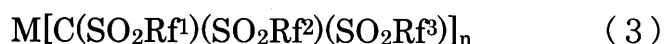
【化15】



40

【0023】

【化16】



【0024】

(式(1)~(3)において、 $Rf^1 \sim Rf^3$ は、各々独立に、酸素原子及び窒素原子から選ばれた少なくとも一種のヘテロ原子を骨格に有する、 $C_4 \sim C_{20}$ の飽和若しくは不飽和の全フ 50

フッ素化炭化水素基、及びその部分置換体から選ばれた少なくとも一種の置換基()、又はヘテロ原子を有していない $C_1 \sim C_{16}$ の飽和若しく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選ばれた少なくとも一種の置換基()であり、置換基()及び()のそれぞれの部分置換体は、置換基()及び()の飽和若しくは不飽和の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選ばれた少なくとも一種で置換されたものであり、但し、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、希土類を含む遷移金属、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスから選ばれた元素、nは、Mの原子価と同数の整数を表す。)

10

【0025】

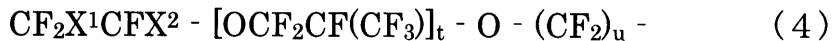
化学式(1)、(2)及び(3)で表されるルイス酸触媒の $Rf^1 \sim Rf^3$ は、各々独立に、置換基()又は()である。一つの化学式中に複数の Rf^1 、 Rf^2 又は Rf^3 が存在する場合(化学式中のnが2以上の場合)、一つの化学式中の Rf^1 、 Rf^2 又は Rf^3 は、同じであっても異なってもよい。

置換基()の炭素数は $C_4 \sim C_{20}$ であり、下限は C_5 が好ましく、より好ましくは C_6 、最も好ましくは C_7 である。上限は C_{18} が好ましく、より好ましくは C_{16} 、最も好ましくは C_{14} である。さらに、置換基()は、化学式(4)及び(5)から選ばれた少なくとも一種の置換基が好ましい。

【0026】

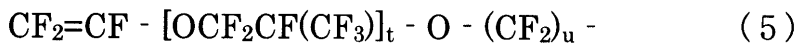
20

【化17】



【0027】

【化18】



【0028】

30

(式中、 X^1 及び X^2 は、各々独立に、ハロゲン原子及び水素原子から選ばれた少なくとも一種の原子であり、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2~4の整数、より好ましくは2~3の整数である。)

置換基()の炭素数は、 $C_1 \sim C_{16}$ であるが、下限は C_2 が好ましく、より好ましくは C_3 、最も好ましくは C_4 である。上限は C_{14} が好ましく、より好ましくは C_{12} 、最も好ましくは C_{10} である。

【0029】

置換基()及び()において、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、塩素原子及び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。

40

【0030】

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。

置換基()の具体例としては、 $-C_2F_4OC_2F_5$ 、 $-C_2F_4OC_4F_9$ 、 $-CF_2CHFCF_2OC_4F_9$ 、 $-C_4F_8N(C_4F_9)_2$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF$

50

= CF₂、 - CF₂CF₂OCF (CF₃) CF₂OCHF CF₃、 - CF₂CF₂OCF (CF₃) CF₂OCF (CF₃) CF₂OCHF CF₃、
 - CF₂CF₂O - CF (CF₃) - CF₂ - O C F (CF₃) - CF₂OCF₂CF₃、 - CF₂CF₂OCF (CF₃) CF₂OCF C I CF₃、
 - CF₂CF₂OCF (CF₃) CF₂OCF C I CF₂Cl等を挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

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を挙げることができる。

10

【 0 0 3 2 】

本発明の固定化ルイス酸触媒に含まれるルイス酸触媒が化学式 (1) で表される化合物である場合には、置換基 () の炭素数は、好ましくはC₄ ~ C₁₆、より好ましくはC₆ ~ C₁₂である。ルイス酸触媒が化学式 (2) で表される化合物である場合には、Rf¹とRf²の炭素数の合計は、好ましくはC₇ ~ C₃₂であり、より好ましくはC₉ ~ C₂₈、最も好ましくはC₁₁ ~ C₂₄である。ルイス酸触媒が化学式 (3) で表される化合物である場合には、Rf¹ ~ Rf³の炭素数の合計は、好ましくはC₉ ~ C₄₈、より好ましくはC₁₂ ~ C₄₂、最も好ましくはC₁₅ ~ C₃₆である。Rf¹ ~ Rf³の炭素数が上記の範囲内であると、ルイス酸触媒は金属酸化物に固定化されて、反応媒体中に移動しない。したがって、反応後のルイス酸触媒の回収、再使用が容易となる。

20

【 0 0 3 3 】

Mは、希土類を含む遷移金属、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスから選ばれる元素を表し、好ましくは希土類、ハフニウム、ジルコニウム、ガリウム、スズ及びビスマスであり、より好ましくはスカンジウム、イットリウム、ランタン、イッテルビウム、ハフニウム、ジルコニウム、ガリウム、スズ及びビスマスである。nは、Mの原子価と同数の整数を表す。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の固定化ルイス酸触媒の担体であるフッ素化炭化水素基を有する金属酸化物について説明する。

本発明の金属酸化物としては、水酸基を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア等が用いられ、その粒子径は制限されないが、好ましくは0 . 0 0 0 0 2 ~ 1 mm、より好ましくは0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 mmである。

30

金属酸化物の水酸基は、好ましくはエーテル結合及び/又はエステル結合、より好ましくはエーテル結合により、水酸基と反応して結合しうる官能基を備えたC₁ ~ C₄₀のフッ素化炭化水素化合物の前記官能基と化学結合している。

【 0 0 3 5 】

金属酸化物に化学結合するフッ素化炭化水素化合物は、水酸基と反応して結合しうる官能基を有するC₁ ~ C₄₀のフッ素化炭化水素化合物である。好ましくは直鎖状、環状、又は分枝状構造からなるC₁ ~ C₄₀の全フッ素化炭化水素化合物、前記の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選ばれた少なくとも1種で置換された化合物であり、さらに該フッ素化炭化水素基は、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄から選ばれた少なくとも1種の原子を骨格に有するものであってもよい。

40

【 0 0 3 6 】

本発明のフッ素化炭化水素化合物の炭素数はC₁ ~ C₄₀であり、下限はC₄が好ましく、より好ましくはC₆、最も好ましくはC₈である。上限はC₃₀が好ましく、より好ましくはC₂₀、最も好ましくはC₁₅である。具体的には、-C₄F₉、-C₅F₁₁、-C₆F₁₃、-C₇F₁₅、-C₈F₁₇、-C₉F₁₉、-C₁₀F₂₁、-C₁₁F₂₃、-C₁₂F₂₅、-C₁₃F₂₇、-C₁₄F₂₉、-CH₂CH₂C₄F₉、-CH₂CH₂C₅F₁₁、-CH₂CH₂C₆F₁₃、-CH₂CH₂C₇F₁₅、-CH₂CH₂C₈F₁₇、-C₆H₄-C₆F₁₃、-C₆H₃(C₆F₁₃)₂、-CH₂CH₂N(C₈F₁₇)₂、-CH₂CH₂OC₆F₁₃、-CH₂CH₂Si(CH₂CH₂C₆F₁₃)₃等の基を含有する化合物である。

【 0 0 3 7 】

50

本発明のフッ素化炭化水素化合物中に存在する、水酸基と反応して結合しうる官能基としては、例えば、アルコキシシリル基、エポキシ基、ハロゲン基等が挙げられる。ハロゲン基としては、好ましくは塩素、臭素、ヨウ素があげられる。これらの官能基は、フッ素化炭化水素化合物の末端または骨格の中に存在してもよい。

本発明のフッ素化炭化水素化合物中に存在する水酸基と反応して結合しうる官能基と、水酸基を有する金属酸化物との反応は、例えば、無水トルエン等の媒体中、場合によっては塩基存在下で、加熱還流することによって行われる。

【0038】

本発明の固定化ルイス酸触媒は、 $C_1 \sim C_{40}$ のフッ素化炭化水素化合物が金属酸化物中の水酸基と化学結合してなる金属酸化物と、化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれた少なくとも一種ルイス酸触媒とを、金属酸化物：ルイス酸の重量比が好ましくは10000：1～1：1の割合になるよう調整したものであり、より好ましくは1000：1～2：1であり、最も好ましくは100：1～3：1である。

10

【0039】

本発明の固定化ルイス酸触媒の製造方法としては、例えば、前記金属酸化物を水中で激しく攪拌しながら、前記ルイス酸触媒を添加し、不溶性である金属酸化物に固定化したルイス酸触媒を濾過して取得したのち、水で洗浄後、減圧下で乾燥して得ることができる。別法としては、前記ルイス酸触媒を、エタノール、アセトニトリル等の有機媒体、又はパーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロデカリン等のフッ素化化合物媒体に溶解させた溶液中に、前記金属酸化物を添加し、有機媒体又はフッ素化化合物媒体を減圧下で留去し、減圧下で乾燥して得ることができる。

20

【0040】

このようにして得られた固定化ルイス酸触媒を水系媒体中で用いる反応は、ルイス酸触媒を単独で用いた場合よりも反応が促進される。この効果は、特定のルイス酸触媒と特定の金属酸化物により達成されるものであり、水に難溶性の化合物が反応基質であってもよい。

固定化ルイス酸触媒は、上記の特定の化学構造のため、以下の特徴を有する。すなわち、前記ルイス酸触媒が、特定の金属酸化物に固定化されているので、水や低極性の有機溶媒に不溶の取り扱いやすい粉末状固体となっている。したがって、固定化ルイス酸触媒を触媒として使用する場合、反応後に簡単な濾過操作による反応系からの分離、再使用が可能となる。

30

【0041】

本発明の固定化ルイス酸触媒を用いる反応の反応基質としては、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、ルイス酸の元素Mと親和性を有し、配位を形成する化合物をいう。このような化合物としては、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、ニトロ化合物等である。その他、ルイス酸のM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化合物も挙げられる。

40

【0042】

本発明の固定化ルイス酸触媒を用いた上記のような反応基質の反応例としては、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-クラフツ反応、シッフ塩基の合成、フリース転位、ベンゼン環のメチロール化反応、メアバイン-ポンドルフ-パーレー還元、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。

【0043】

50

本発明の固定化ルイス酸触媒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の液相反応と同様に使用できる。液相となる反応媒体としては、水、水と有機溶媒の混合媒体、又は有機溶媒が使用される。反応媒体の使用量は、固定化ルイス酸触媒に対して重量比で1以上が好ましく、より好ましくは2～1000である。

本発明の固定化ルイス酸触媒の添加量は、反応基質に対して、固定化ルイス酸触媒中のルイス酸として0.0001～10倍モル、好ましくは0.01倍～2倍モルである。本発明の触媒を用いた反応において、反応温度は200以下が多用され、好ましくは-80～170、より好ましくは0～100である。反応時間は、固定化ルイス酸触媒の添加量、固定化ルイス酸触媒中のルイス酸含有量、反応温度等により異なるが、通常、数分～72時間が好ましく用いられる。

10

【0044】**【発明の実施の形態】**

以下に実施例等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って何等限定されるものではない。

【0045】**【実施例1】**

80で5時間真空乾燥したシリカゲルSilica gel 100(商標)(粒径0.063-0.200mm)(Merck社製)5gに脱水トルエン20mlを加え、さらに3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン5gを添加して、窒素雰囲気下で24時間加熱還流した。得られた混合物を濾取し、トルエン、メタノールで洗浄後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥し、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル6gを得た。元素分析値(炭素:14.1%、フッ素:6.8%)(元素分析値は重量%である。以下の実施例、比較例においても同じ。)

20

【0046】**【実施例2】**

実施例1の方法で合成した3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル1.69gに水10mlを加え、激しく攪拌しながらハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)アミド168mgを添加し、室温で14時間攪拌を続けた。固体を濾取し、水で洗浄した後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、ハフニウム塩と3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルからなる固定化ルイス酸触媒1.81gを得た。元素分析値(ハフニウム:0.23%)

30

【0047】**【実施例3】**

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルFluorous silica gel 40mm(商標)(粒径)(Fluorous Technologies, Inc.製)1.68gに、ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)アミド168mgを溶解した脱水エタノール10mlを加え、室温で1時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、ハフニウム塩とFluorous silica 40mm(粒径)(Fluorous Technologies, Inc.製)からなる固定化ルイス酸触媒1.75gを得た。元素分析値(ハフニウム:0.22%)

40

【0048】**【実施例4】**

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルFluorous silica gel 40mm(粒径)(Fluorous Technologies, Inc.製)4.01gに、ジルコニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)アミド401mgを溶解した脱水エタノール10mlを加え、室温で1時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、ジルコニウム塩とFluorous silica 40mm(粒径)(Fluorous Technologies, Inc.製)からなる固定化ルイ

50

ス酸触媒 4.39 g を得た。元素分析値 (ジルコニウム : 0.20%)

【0049】

【実施例 5】

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) 4.02 g に、スズ (IV) ビス (パーフルオロオクタンシルホニル) アミド 400 mg を溶解した脱水エタノール 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥して、スズ塩と Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) からなる固定化ルイス酸触媒 4.34 g を得た。元素分析値 (スズ : 0.27%)

10

【0050】

【実施例 6】

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) 2.78 g に、イッテルビウム (III) ビス (パーフルオロオクタンシルホニル) アミド 283 mg を溶解した脱水エタノール 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥して、イッテルビウム塩と Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) からなる固定化ルイス酸触媒 3.00 g を得た。元素分析値 (イッテルビウム : 0.51%)

20

【0051】

【実施例 7】

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) 3.11 g に、スカンジウム (III) ビス (パーフルオロオクタンシルホニル) アミド 316 mg を溶解した脱水エタノール 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥して、スカンジウム塩と Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) からなる固定化ルイス酸触媒 3.40 g を得た。元素分析値 (スカンジウム : 0.16%)

【0052】

【実施例 8】

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) 5.35 g に、ハフニウム (IV) ビス C10 アミド 537 mg を溶解した脱水エタノール 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた (ここでは、(CF₃CFHOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂)₂N 基を、ビス C10 アミド、と略称する。以下の実施例も同じ。)。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥して、ハフニウム塩と Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) からなる固定化ルイス酸触媒 5.79 g を得た。元素分析値 (ハフニウム : 0.31%)

30

【0053】

【実施例 9】

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) 3.89 g に、イッテルビウム (III) ビス C10 アミド 389 mg を溶解した脱水エタノール 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥して、イッテルビウム塩と Fluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc. 製) からなる固定化ルイス酸触媒 4.25 g を得た。元素分析値 (イッテルビウム : 0.40%)

40

【0054】

【実施例 10】

50

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルFluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc.製) 3.77gに、スカンジウム(III)ビス(パーフルオロオクタンスルホン)アミド380mgを溶解した脱水エタノール10mlを加え、室温で1時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、固体を水で洗浄し、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、スカンジウム塩とFluorous silica gel 40mm (粒径) (Fluorous Technologies, Inc.製)からなる固定化ルイス酸触媒4.11gを得た。元素分析値(スカンジウム:0.11%)

【0055】

【実施例11】

実施例1の方法で合成した3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル1.21gに水10mlを加え、激しく攪拌しながらスカンジウム(III)トリス(パーフルオロブタンシルホン)メチド121mgを添加し、室温で14時間攪拌を続けた。固体を濾取し水で洗浄した後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、スカンジウム塩と3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルからなる固定化ルイス酸触媒1.30gを得た。元素分析値(スカンジウム:0.17%)

10

【0056】

【実施例12】

実施例1の方法で合成した3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲル2.77gに水10mlを加え、激しく攪拌しながらイッテルビウム(III)トリス(パーフルオロブタンシルホン)メチド276mgを添加し、室温で14時間攪拌を続けた。固体を濾取し水で洗浄した後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、イッテルビウム塩と3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 ヘプタデカフルオロデシル基を有するシリカゲルからなる固定化ルイス酸触媒3.02gを得た。元素分析値(イッテルビウム:0.57%)

20

【0057】

【比較例1】

シリカゲルSilica gel 100 (粒径0.063-0.200mm) (Merck社製) 1.68gに、ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンスルホン)アミド168mgを溶解した脱水エタノール10mlを加え、室温で1時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、ハフニウム塩とSilica gel 100 (粒径0.063-0.200mm) (Merck社製)からなるルイス酸触媒組成物1.84gを得た。元素分析値(ハフニウム:0.50%)

30

【0058】

【比較例2】

オクタデシル基を有するシリカゲルであるワコーゲル100C18 (商標) (和光純薬社製) 4.03gに、ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンスルホン)アミド403mgを溶解した脱水エタノール10mlを加え、室温で1時間攪拌を続けた。溶媒を減圧下で留去した後、80、0.2kPaで5時間真空乾燥して、ハフニウム塩とワコーゲル100C18からなるルイス酸触媒組成物4.35gを得た。元素分析値(ハフニウム:0.20%)

40

【0059】

【実施例13】

2-アダマンタノン75mgと実施例2の方法で合成した固定化ルイス酸触媒1.55g(ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンスルホン)アミドは反応基質に対して0.05倍モル)を、4%過酸化水素水4.4mlに加えて、25で16時間攪拌した。ジクロロメタン2mlを加えて10分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水3ml、ジクロロメタン12mlで洗浄した。濾液を元素分析したところ、ハフニウムの溶出量は水相に3ppm未満、ジクロロメタン相に3ppm未満であった。

【0060】

50

濾液のジクロロメタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率97%、収率87%で目的のラクトン体が得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPaで5時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒と2-アダマンタノン75 mgを、4%過酸化水素水4.4 mlに加えて、25 で16時間攪拌したところ、転化率94%、収率89%で目的のラクトン体が得られた。

【0061】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率93%、収率87%で目的のラクトン体が得られた。

以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

10

【0062】

【比較例3】

2-アダマンタノン75 mgと比較例1の方法で合成したルイス酸触媒組成物1.13 g (ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)アミドは反応基質に対して0.05倍モル)を、4%過酸化水素水4.4 mlに加えて、25 で16時間攪拌した。ジクロロメタン2 mlを加えて10分攪拌した後、吸引ろ過して、固体をジクロロメタン18 mlで洗浄した。濾液を元素分析したところ、ハフニウムの溶出量は水相に13 ppm、ジクロロメタン相に3 ppm未満であった。

【0063】

濾液のジクロロメタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率76%、収率62%で目的のラクトン体が得られた。また濾取した組成物は、80、0.2 kPaで5時間真空乾燥した。回収した組成物と2-アダマンタノン75 mgを、4%過酸化水素水4.4 mlに加えて、25 で16時間攪拌したところ、転化率70%、収率56%で目的のラクトン体が得られた。

20

さらに再び回収した組成物を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率78%、収率50%で目的のラクトン体が得られた。上記のように、触媒を再使用すると収率の低下が見られた。

【0064】

【比較例4】

2-アダマンタノン38 mgと比較例2の方法で合成したルイス酸触媒組成物603 mg (ハフニウム(IV)ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)アミドは反応基質に対して0.05倍モル)を、4%過酸化水素水2.2 mlに加えて、25 で16時間攪拌した。ジクロロエタン2 mlを加えて10分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水2 ml、ジクロロエタン12 mlで洗浄した。

30

【0065】

濾液のジクロロエタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率82%、収率72%で目的のラクトン体が得られた。また濾取した組成物は、80、0.2 kPaで5時間真空乾燥した。回収した組成物と2-アダマンタノン38 mgを、4%過酸化水素水2.2 mlに加えて、25 で16時間攪拌したところ、転化率72%、収率61%で目的のラクトン体が得られた。

40

さらに再び回収した組成物を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率62%、収率51%で目的のラクトン体が得られた。上記のように、触媒を再使用すると転化率及び収率の低下が見られた。

【0066】

【比較例5】

2-アダマンタノン75 mgと反応基質に対して0.05倍モルのハフニウム(IV)トリフラートを、4%過酸化水素水4.4 mlに加えて、25 で16時間攪拌した。ジクロロメタン14 mlを添加し、ジクロロメタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率8%、収率6%という極めて低い収率で目的のラクトン体が得られた。

【0067】

50

【実施例 14】

2 - アダマンタノン 38 mg と実施例 4 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 552 mg (ジルコニウム (IV) ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌した。ジクロロエタン 2 ml を加えて 10 分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水 2 ml、ジクロロエタン 12 ml で洗浄した。

【0068】

濾液のジクロロエタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 95%、収率 85% で目的のラクトン体が得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒と 2 - アダマンタノン 38 mg を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌したところ、転化率 94%、収率 83% で目的のラクトン体が得られた。

10

【0069】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 93%、収率 85% で目的のラクトン体が得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0070】**【実施例 15】**

2 - アダマンタノン 38 mg と実施例 5 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 670 mg (スズ (IV) ビス (パーフルオロオクタンスルホニル) アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌した。ジクロロエタン 2 ml を加えて 10 分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水 2 ml、ジクロロエタン 12 ml で洗浄した。

20

【0071】

濾液のジクロロエタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 98%、収率 87% で目的のラクトン体が得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒と 2 - アダマンタノン 38 mg を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌したところ、転化率 97%、収率 89% で目的のラクトン体が得られた。

【0072】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 96%、収率 86% で目的のラクトン体が得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

30

【0073】**【実施例 16】**

2 - アダマンタノン 38 mg と実施例 10 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 510 mg (スカンジウム (III) ビス C10 アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌した。ジクロロエタン 2 ml を加えて 10 分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水 2 ml、ジクロロエタン 12 ml で洗浄した。

40

【0074】

濾液のジクロロエタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 82%、収率 77% で目的のラクトン体が得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒と 2 - アダマンタノン 38 mg を、4% 過酸化水素水 2.2 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌したところ、転化率 81%、収率 76% で目的のラクトン体が得られた。

【0075】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 80%、収率 76% で目的のラクトン体が得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

50

【0076】

【実施例17】

2 - アダマンタノン 75 mg と実施例 11 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.00 g (スカンジウム (III) トリス (パーフルオロブタンシルホニル) メチドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を、4% 過酸化水素水 4.4 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌した。ジクロロメタン 2 ml を加えて 10 分攪拌した後、吸引ろ過して、固体を水 3 ml、ジクロロメタン 12 ml で洗浄した。

【0077】

濾液の水相を元素分析したところ、スカンジウムの溶出量は 1 ppm であった。濾液のジクロロメタン相をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 74%、収率 68% で目的のラクトン体が得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒と 2 - アダマンタノン 75 mg を、4% 過酸化水素水 4.4 ml に加えて、25 で 16 時間攪拌したところ、転化率 78%、収率 64% で目的のラクトン体が得られた。

10

【0078】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 73%、収率 72% で目的のラクトン体が得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0079】

【実施例18】

メタクリル酸 43 mg、及びメタクリル酸に対して 6 倍モルのメタノールを 1.5 ml のジクロロエタンに溶解し、実施例 3 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.14 g (ハフニウム (IV) ビス (パーフルオロオクタンシルホニル) アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を溶液に加えた。反応溶液を 60 で 16 時間攪拌したのち、吸引濾過して固体を 2.5 ml のジクロロエタンで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 95%、収率 86% でメタクリル酸メチルが得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。メタクリル酸 43 mg、及びメタクリル酸に対して 6 倍 mol のメタノールを 1.5 ml のジクロロエタンに溶解し、回収した固定化ルイス酸触媒を加えて反応を行ったところ、転化率 97%、収率 93% でメタクリル酸メチルが得られた。

20

30

【0080】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 95%、収率 94% でメタクリル酸メチルが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0081】

【実施例19】

メタクリル酸 43 mg、メタクリル酸に対して 6 倍モルのメタノール、及びメタクリル酸に対して 1.6 倍モルの水を 1.5 ml のジクロロエタンに溶解し、実施例 3 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.14 g (ハフニウム (IV) ビス (パーフルオロオクタンシルホニル) アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) を溶液に加えた。反応溶液を 70 で 16 時間攪拌したのち、吸引濾過して固体を 2.5 ml のジクロロエタンで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率 92%、収率 89% でメタクリル酸メチルが得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。メタクリル酸 43 mg、メタクリル酸に対して 6 倍 mol のメタノール、及びメタクリル酸に対して 1.6 倍モルの水を 1.5 ml のジクロロエタンに溶解し、回収した固定化ルイス酸触媒を加えて反応を行ったところ、転化率 97%、収率 91% でメタクリル酸メチルが得られた。

40

【0082】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 92%、収率 88% でメタクリル酸メチルが得られた。以上のように、固定化ル

50

イス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0083】

【実施例20】

メタクリル酸43mg、及びメタクリル酸に対して6倍モルのメタノールを1.5mlのジクロロエタンに溶解し、実施例8の方法で合成した固定化ルイス酸触媒1.41g（ハフニウム（IV）ビスC10アミドは反応基質に対して0.05倍モル）を溶液に加えた。

反応溶液を60℃で16時間攪拌したのち、

吸引濾過して固体を2.5mlのジクロロエタンで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、転化率95%、収率87%でメタクリル酸メチルが得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2kPaで5時間真空乾燥した。メタクリル酸43mg、及びメタクリル酸に対して6倍molのメタノールを1.5mlのジクロロエタンに溶解し、回収した固定化ルイス酸触媒を加えて反応を行ったところ、転化率96%、収率93%でメタクリル酸メチルが得られた。

10

【0084】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率94%、収率93%でメタクリル酸メチルが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0085】

【実施例21】

実施例7の方法で合成した固定化ルイス酸触媒883mg（スカンジウム（III）ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）アミドは反応基質に対して0.05倍モル）にジクロロエタン1.5mlを添加し、さらに2,3-ジメチルブタジエン58μlとメチルビニルケトン50μlを添加して、25℃で16時間攪拌した。

20

【0086】

反応後、混合物を吸引濾過して固体を3.5mlのジクロロエタンで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが転化率96%、収率91%で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2kPaで5時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒にジクロロエタン1.5mlを添加し、さらに2,3-ジメチルブタジエン58μlとメチルビニルケトン50μlを添加して、25℃で16時間攪拌したところ、目的の1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが転化率95%、収率92%で得られた。

30

【0087】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率95%、収率90%で1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0088】

【実施例22】

実施例7の方法で合成した固定化ルイス酸触媒883mg（スカンジウム（III）ビス（パーフルオロオクタンスルホニル）アミドは反応基質に対して0.05倍モル）に水1.5mlを添加し、さらに2,3-ジメチルブタジエン58μlとメチルビニルケトン50μlを添加して、25℃で16時間攪拌した。

40

反応後、ジクロロエタン2mlを加えて10分攪拌して、混合物を吸引濾過して固体を水1ml、ジクロロエタン3mlで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが転化率88%、収率80%で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2kPaで5時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒に水1.5mlを添加し、さらに2,3-ジメチルブタジエン58μlとメチルビニルケトン50μlを添加して、25℃で16時間攪拌したところ、目的の1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノ

50

ンが転化率 88%、収率 79% で得られた。

【0089】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 86%、収率 79% で 1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0090】

【実施例 23】

実施例 10 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.02 g (スカンジウム(III)ピスC10アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) に水 1.5 ml を添加し、さらに 2,3-ジメチルブタジエン 58 µl とメチルビニルケトン 50 µl を添加して、25℃ で 16 時間攪拌した。

反応後、ジクロロエタン 2 ml を加えて 10 分攪拌して、混合物を吸引濾過して固体を水 1 ml、ジクロロエタン 3 ml で洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の 1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが転化率 92%、収率 80% で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒に水 1.5 ml を添加し、さらに 2,3-ジメチルブタジエン 58 µl とメチルビニルケトン 50 µl を添加して、25℃ で 16 時間攪拌したところ、目的の 1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが転化率 90%、収率 82% で得られた。

【0091】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 89%、収率 80% で 1-(3,4-ジメチルシクロヘキサ-3-エニル)エタノンが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0092】

【実施例 24】

実施例 9 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.06 g (イッテルビウム(III)ピスC10アミドは反応基質に対して 0.05 倍モル) にジクロロエタン 1.5 ml を添加し、さらにシクロヘキサノール 50 mg と無水酢酸 51 mg を添加して、25℃ で 3 時間攪拌した。

反応後、混合物を吸引濾過して固体をジクロロエタン 3 ml で洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率 99%、収率 99% で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒にジクロロエタン 1.5 ml を添加し、さらにシクロヘキサノール 50 mg と無水酢酸 51 mg を添加して、25℃ で 16 時間攪拌したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率 99%、収率 99% で得られた。

【0093】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に 3 回目の反応を行ったところ、転化率 99%、収率 98% で酢酸シクロヘキシルが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0094】

【実施例 25】

実施例 11 の方法で合成した固定化ルイス酸触媒 1.00 g (スカンジウム(III)トリス(パーフルオロブタンシルホニル)メチドは反応基質に対して 0.05 倍モル) にジクロロエタン 1.5 ml を添加し、さらにシクロヘキサノール 50 mg と無水酢酸 51 mg を添加して、25℃ で 3 時間攪拌した。

反応後、混合物を吸引濾過して固体をジクロロエタン 3 ml で洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率 99%、収率 99% で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2 kPa で 5 時間真空乾燥した

10

20

30

40

50

。回収した固定化ルイス酸触媒にジクロロエタン1.5mlを添加し、さらにシクロヘキサノール50mgと無水酢酸51mgを添加して、25℃で16時間攪拌したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率99%、収率98%で得られた。

【0095】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率99%、収率98%で酢酸シクロヘキシルが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0096】

【実施例26】

実施例12の方法で合成した固定化ルイス酸触媒754mg（イッテルビウム（III）トリス（パーフルオロブタンシルホニル）メチドは反応基質に対して0.05倍モル）にジクロロエタン1.5mlを添加し、さらにシクロヘキサノール50mgと無水酢酸51mgを添加して、25℃で3時間攪拌した。

反応後、混合物を吸引濾過して固体をジクロロエタン3mlで洗浄し、濾液をガスクロマトグラフで分析したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率99%、収率98%で得られた。また濾取した固定化ルイス酸触媒は、80℃、0.2kPaで5時間真空乾燥した。回収した固定化ルイス酸触媒にジクロロエタン1.5mlを添加し、さらにシクロヘキサノール50mgと無水酢酸51mgを添加して、25℃で16時間攪拌したところ、目的の酢酸シクロヘキシルが転化率99%、収率98%で得られた。

【0097】

さらに再び回収した固定化ルイス酸触媒を使用して、同様に3回目の反応を行ったところ、転化率98%、収率98%で酢酸シクロヘキシルが得られた。以上のように、固定化ルイス酸触媒を再使用した際に、転化率及び収率の低下は見られなかった。

【0098】

【発明の効果】

本発明の固定化ルイス酸触媒を用いて水系媒体中で反応を行うことにより、特定のルイス酸と特定の金属酸化物の効果により反応が促進され、反応後は、簡単な濾過操作によって容易に触媒を回収、再使用することが可能となる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 69/54 (2006.01) C 0 7 C 69/54 Z
C 0 7 D 313/06 (2006.01) C 0 7 D 313/06
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(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

(72)発明者 山崎 長武

東京都板橋区三園1-49-6

(72)発明者 カク 秀花

東京都品川区八潮5-6-37-709

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開昭55-129154(JP,A)

特表2001-522376(JP,A)

特開2001-213836(JP,A)

特開平10-230166(JP,A)

特開平10-024234(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74