

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-110539

(P2006-110539A)

(43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 27/188 (2006.01)	BO1J 27/188 Z	4G169
BO1J 27/192 (2006.01)	BO1J 27/192 Z	4H006
BO1J 37/30 (2006.01)	BO1J 37/30	4H039
CO7C 45/66 (2006.01)	CO7C 45/66	
CO7C 49/76 (2006.01)	CO7C 49/76 B	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-177485 (P2005-177485)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学
(22) 出願日	平成17年6月17日 (2005. 6. 17)		愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(31) 優先権主張番号	特願2004-268005 (P2004-268005)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(32) 優先日	平成16年9月15日 (2004. 9. 15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	薩摩 篤 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	清水 研一 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	高橋 哲平 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化触媒、エステル製造方法、アシル化触媒及びアシル化物製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得る。また、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とを反応させて高収率でアシル化物を得る。

【解決手段】 本発明のエステル化触媒は、ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンに電気陰性度が9以上でイオン半径が70 pm以上120 pm以下である金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものである。また、本発明のアシル化触媒は、ヘテロポリ酸に含まれる少なくとも一部のプロトンに電気陰性度が11を超えイオン半径が70 pm以上120 pm以下である金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンを電気陰性度が 9 以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、エステル化触媒。

【請求項 2】

アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部をセシウムカチオンに交換し残りを電気陰性度が 9 以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、エステル化触媒。

【請求項 3】

前記金属カチオンは、電気陰性度が 9 以上でイオン半径が 70 pm 以上 120 pm 以下で価数が 3 価又は 4 価である、請求項 1 又は 2 に記載のエステル化触媒。

【請求項 4】

前記金属カチオンは、電気陰性度が 11 以上でイオン半径が 80 pm 以上 120 pm 以下で価数が 3 価又は 4 価である、請求項 1 又は 2 に記載のエステル化触媒。

【請求項 5】

アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンをハフニウムカチオン、スズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオン、鉛カチオン及び鉄カチオンからなる群より選ばれた 1 種以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、エステル化触媒。

【請求項 6】

アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部をセシウムカチオンに交換し残りをハフニウムカチオン、スズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオン、鉛カチオン及び鉄カチオンからなる群より選ばれた 1 種以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、エステル化触媒。

【請求項 7】

前記金属カチオンは、ハフニウムカチオン、スズカチオン、ビスマスカチオン及びジルコニウムカチオンからなる群より選ばれた 1 種以上の金属カチオンである、請求項 5 又は 6 に記載のエステル化触媒。

【請求項 8】

前記ヘテロポリ酸は、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイ素タングステン酸及びケイ素モリブデン酸からなる群より選ばれたものである、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエステル化触媒。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のエステル化触媒の存在下、エステル化反応に不活性な溶媒中で又は無溶媒で、脱水処理を行いながらアルコールとカルボン酸とを反応させることによりエステルを製造する、エステル製造方法。

【請求項 10】

前記アルコールと前記カルボン酸をモル比 1 : 1 で反応させる、請求項 9 に記載のエステル製造方法。

【請求項 11】

芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とのフリーデルクラフツ反応によりアシル化

物を製造する際に用いられるアシル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれる少なくとも一部のプロトンを電気陰性度が1.1を超える金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、アシル化触媒。

【請求項12】

前記金属カチオンは、電気陰性度が1.1を超えイオン半径が70 pm以上120 pm以下である、請求項11に記載のアシル化触媒。

【請求項13】

芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とのフリーデルクラフツ反応によりアシル化物を製造する際に用いられるアシル化触媒であって、

ヘテロポリ酸に含まれる少なくとも一部のプロトンをルテニウムカチオン、ハフニウムカチオン、ズルコニウムカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン及びガリウムカチオンからなる群より選ばれた1種以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とする、アシル化触媒。

10

【請求項14】

前記ヘテロポリ酸は、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイ素タングステン酸及びケイ素モリブデン酸からなる群より選ばれたものである、請求項11～13のいずれかに記載のアシル化触媒。

【請求項15】

請求項11～14のいずれかに記載のアシル化触媒の存在下、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とを反応させることによりアシル化した芳香族化合物を製造する、アシル化物製造方法。

20

【請求項16】

脱水剤を用いることなく反応させる、請求項15に記載のアシル化物製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エステル化触媒、エステル製造方法、アシル化触媒及びアシル化物製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エステル化反応は、医薬品や高分子材料などの合成に重要な反応であり、これまでに膨大な報告例がある。例えば、硫酸やp-トルエンスルホン酸などのような強酸を触媒として、カルボン酸とアルコールのいずれか一方を大過剰用いてエステル化反応を行うことがよく知られている。このように強酸を触媒とした場合には、種々の副反応が生じたり装置が腐食しやすいという問題がある。この種の問題を解決するために、特許文献1では、エステル化触媒としてヘテロポリ酸の酸性塩を用いている。

30

【0003】

一方、フリーデルクラフツ反応は、医薬品や農薬、電子材料などの合成に重要な反応であり、これまでに膨大な報告例がある。例えば、フリーデルクラフツ反応によるアシル化では、酸ハライドや酸無水物をアシル化剤として用い、芳香族化合物のアシル化を、塩化アルミニウムや硫酸などの触媒存在下で行うことがよく知られている。このように塩化アルミニウムや硫酸をアシル化触媒とした場合には、装置が腐食しやすいという問題がある。この種の問題を解決するために、特許文献2では、アシル化触媒として、ヘテロポリ酸であるケイ素タングステン酸の水溶液を焼成後のシリカに含浸させることにより得たケイ素タングステン酸シリカ担持触媒を用いている。

40

【特許文献1】特開平11-152248号公報

【特許文献2】特開2004-59572号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

50

しかしながら、特許文献1のようにヘテロポリ酸の酸性塩をエステル化触媒としてエステル化反応を行った場合には、供給したカルボン酸のモル数に対する、生成したエステルのモル数の比率が低く生産性がよくないという問題があった。具体的には、リンタングステン酸の酸性セシウム塩 ($H_{0.5}C_{52.5}PW_{12}O_{40}$) を触媒として、トルエン中、等モルのブタノールとアクリル酸とを80、4時間反応させてエステルを得ているが、このときの上記比率は反応時間4時間後において24%に過ぎない。

【0005】

また、特許文献2のようにケイ素タングステン酸シリカ担持触媒をアシル化触媒として反応を行った場合には、反応収率があまり高くないとか、反応温度を200前後まで高くしないと進行しにくいという問題があった。

10

【0006】

本発明は、アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得ることのできるエステル化触媒を提供すること、また、このエステル化触媒を用いて高収率でエステルを得る方法を提供することを目的とする。更に、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とを反応させて高収率でアシル化物を得ることのできるアシル化触媒を提供すること、また、このアシル化触媒を用いて高収率でアシル化物を得る方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のエステル化触媒は、アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンを経電陰性度が9以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものである。このエステル化触媒によれば、アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得ることができる。また、反応終了後にエステル化触媒を回収してエステル化反応に繰り返し使用することも可能である。

20

【0008】

本発明のエステル化触媒は、アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部をセシウムカチオンに交換し残りを電陰性度が9以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものとしてもよい。このエステル化触媒によれば、アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得ることができる。また、ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部がセシウムカチオンに交換されているため、反応系内で溶けにくく、反応終了後の触媒回収率が向上する。また、回収したエステル化触媒をエステル化反応に繰り返し使用することも可能である。

30

【0009】

本発明のエステル化触媒は、アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンを経ハフニウムカチオン、スズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオン、鉛カチオン及び鉄カチオンからなる群より選ばれた1種以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものとしてもよい。このエステル化触媒によれば、アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得ることができる。また、反応終了後にエステル化触媒を回収してエステル化反応に繰り返し使用することも可能である。

40

【0010】

本発明のエステル化触媒は、アルコールとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する際に用いられるエステル化触媒であって、ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部をセシウムカチオンに交換し残りをハフニウムカチオン、スズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオン、鉛カチオン及び鉄カチオンからなる群より選ばれた1種以上の金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものとしてもよい。このエステル化触媒によれば、

50

アルコールとカルボン酸とを反応させて高収率でエステルを得ることができる。また、ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部がセシウムカチオンに交換されているため、反応系に溶けにくく、反応終了後の触媒回収率が向上する。また、回収したエステル化触媒をエステル化反応に繰り返し使用することも可能である。

【0011】

なお、上述した金属カチオン群のうち、ハフニウムカチオン、ズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオンが好ましく、ハフニウムカチオン、ズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオンがより好ましい。

【0012】

ここで、ヘテロポリ酸とは、2種以上のオキソ酸が縮合した多核構造のポリ酸であり、中心のオキソ酸を形成する原子をヘテロ原子、その周りで重合するオキソ酸を形成する原子をポリ原子という。ヘテロ原子としては、例えば、リン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト、クロム及び硫黄などが挙げられるが、このうちリン又はケイ素が好ましい。また、ポリ原子としては、例えば、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、タンタルなどが挙げられるが、このうちモリブデン又はタングステンが好ましい。本発明のエステル化触媒において、ヘテロポリ酸の好ましい例としては、リンタングステン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$)、リンモリブデン酸 ($H_3PMo_{12}O_{40}$)、ケイ素タングステン酸 ($H_4SiW_{12}O_{40}$)、ケイ素モリブデン酸 ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) のほか、ヘテロ原子がリンでポリ原子がモリブデンとタングステンの混合配位からなるものや、ヘテロ原子がケイ素でポリ原子がモリブデンとタングステンの混合配位からなるものなどが挙げられる。

10

20

【0013】

また、電気陰性度が9以上の金属カチオンとしては、例えば、ハフニウムカチオン、ズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、ガリウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオン、鉛カチオン、鉄カチオンなどが挙げられる。このうち、電気陰性度が9以上でイオン半径が70 pm以上120 pm以下で価数が3価又は4価である金属カチオンが好ましく、そのような金属カチオンとしては、例えばハフニウムカチオン、ズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン、インジウムカチオン、スカンジウムカチオン、銅カチオンなどが挙げられる。さらに、電気陰性度が11以上でイオン半径が80 pm以上120 pm以下で価数が3価又は4価である金属カチオンが好ましく、このような金属カチオンとしては、例えばハフニウムカチオン、ズカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオンなどが挙げられる。

30

【0014】

本発明のエステル化触媒において、ヘテロポリ酸に含まれるプロトンの一部をセシウムカチオンに交換し残りを上述したいずれかの金属カチオンに交換したものについては、セシウムカチオンのないものに比べて反応系に溶けにくくなる傾向が強くなるため回収しやすくなるが、セシウムカチオンの比率が高すぎるとエステル収率が低下する傾向がある。このため、エステル収率が低下しない程度にセシウムカチオンの比率を設定することが好ましい。

40

【0015】

本発明のエステル化触媒の調製は、例えば、金属無機塩水溶液をヘテロポリ酸水溶液に滴下・攪拌したあと蒸発乾固することにより行う。このとき、金属無機塩水溶液は、ヘテロポリアニオンの電荷と金属カチオンの電荷が等しくなるように添加量を決定する。例えばヘテロポリアニオンが3価の場合には、4価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンの0.75当量添加し、3価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンと当量添加し、2価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンの1.5当量添加すればよい。なお、複数の金属カチオンを導入する場合には、ヘテロポリアニオンの電荷と金属カチオンの電荷の和が等しくなるように添加量を決定すればよい。

【0016】

50

本発明のエステル製造方法は、上述したいずれかのエステル化触媒の存在下、エステル化反応に不活性な溶媒中で又は無溶媒で、脱水処理を行いながらアルコールとカルボン酸とを反応させることによりエステルを製造するものである。このエステル製造方法によれば、アルコールとカルボン酸から高収率でエステルを得ることができる。また、アルコールとカルボン酸をモル比 1 : 1 で反応させた場合でも高収率でエステルを得ることができる。なお、エステル化触媒は、無水物であってもよいし、水和物であってもよい。即ち、エステル化反応の前処理として数百（例えば 200）で加熱して使用してもよいし、そのような前処理を施さず使用してもよい。

【0017】

本発明のエステル製造方法に用いられるカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸やアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和脂肪酸などのモノカルボン酸類；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸などのジカルボン酸類；ブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2, 3 - トリカルボン酸、ベンゼン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、ナフタレン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸などのトリカルボン酸類；ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、シクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、ベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸類；が挙げられる。これらのカルボン酸は適宜、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンなどを有していてもよい。

10

20

【0018】

本発明のエステル製造方法に用いられるアルコールとしては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール等の分岐を有していてもよい脂肪族一価アルコール類；シクロヘキサノール、シクロドデカノール等の脂環式一価アルコール類；ベンジルアルコール等の芳香族一価アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール等の多価アルコール類；が挙げられる。これらのアルコールは 1 級アルコールであってもよいし 2 級アルコールであってもよいし 3 級アルコールであってもよいが、1 級アルコールが好ましい。

30

【0019】

本発明のエステル製造方法に用いられる溶媒としては、エステル化反応に不活性な溶媒であれば非極性溶媒であっても極性溶媒であっても特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン等のハロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ペンタメチルベンゼン等のベンゼン類；クロルベンゼン、ブロムベンゼン等のハロベンゼン類；ジエチルエーテル、アニソール等のエーテル類；が挙げられる。なお、本発明のエステル製造方法は、無溶媒であっても進行する。

40

【0020】

本発明のエステル製造方法に用いられるエステル化触媒の使用量は、特に限定されないが、基質（カルボン酸及びアルコールのうちモル数の小さい方）に対してモル比で 0.001 ~ 0.5 であることが好ましく、0.005 ~ 0.2 であることがより好ましい。また、エステル化反応の反応温度は、エステル化触媒、反応基質及び反応溶媒によって適宜決定すればよいが、室温 ~ 200 で行うことが好ましく、50 ~ 150 で行うことがより好ましい。また、エステル化反応の終点は、例えば、ガスクロマトグラフ（GC）や

50

高速液体クロマトグラフ（HPLC）などの一般的な分析装置を用いて基質が消失した時点を終点としてもよいし、目的とするエステルの生成速度がほぼゼロになった時点を終点としてもよい。

【0021】

また、本発明のアシル化触媒は、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とのフリーデルクラフツ反応によりアシル化物を製造する際に用いられるアシル化触媒であって、ヘテロポリ酸に含まれる少なくとも一部のプロトンを経電陰性度が11を超える金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものである。このアシル化触媒によれば、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とを反応させて高収率でアシル化物を得ることができる。また、反応終了後にアシル化触媒を回収してフリーデルクラフツ反応に繰り返し使用することも可能である。

10

【0022】

本発明のアシル化触媒は、ヘテロポリ酸に含まれる一部のプロトンを経前記金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分としてもよいが、ヘテロポリ酸に含まれるすべてのプロトンを経前記金属カチオンに交換したヘテロポリ酸金属塩を主成分とするものが好ましい。

【0023】

本発明のアシル化触媒において、前記金属カチオンは、電陰性度が11を超えイオン半径が70 pm以上120 pm以下であることが好ましく、3価又は4価であることが好ましい。そのような金属カチオンとしては、例えば、ルテニウムカチオン、ハフニウムカチオン、ズルコニウムカチオン、ビスマスカチオン、ジルコニウムカチオン及びガリウムカチオンからなる群より選ばれた1種以上の金属カチオンが挙げられ、このうち、ルテニウムカチオン、ズルコニウムカチオン、ビスマスカチオン、ガリウムカチオンがより好ましい。

20

【0024】

ここで、ヘテロポリ酸とは、2種以上のオキソ酸が縮合した多核構造のポリ酸であり、中心のオキソ酸を形成する原子をヘテロ原子、その周りで重合するオキソ酸を形成する原子をポリ原子という。ヘテロ原子としては、例えば、リン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト、クロム及び硫黄などが挙げられるが、このうちリン又はケイ素が好ましい。また、ポリ原子としては、例えば、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、タンタルなどが挙げられるが、このうちモリブデン又はタングステンが好ましい。本発明のアシル化触媒において、ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸（ $H_3PW_{12}O_{40}$ ）、リンモリブデン酸（ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ）、ケイ素タングステン酸（ $H_4SiW_{12}O_{40}$ ）、ケイ素モリブデン酸（ $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ）のほか、ヘテロ原子がリンでポリ原子がモリブデンとタングステンとの混合配位からなるものや、ヘテロ原子がケイ素でポリ原子がモリブデンとタングステンとの混合配位からなるものなどが好ましい。

30

【0025】

本発明のアシル化触媒の調製は、例えば、金属無機塩水溶液をヘテロポリ酸水溶液に滴下・攪拌したあと蒸発乾固することにより行う。このとき、金属無機塩水溶液は、ヘテロポリアニオンの電荷と金属カチオンの電荷が等しくなるように添加量を決定する。例えばヘテロポリアニオンが3価の場合には、4価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンの0.75当量添加し、3価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンと当量添加し、2価の金属カチオンであればヘテロポリアニオンの1.5当量添加すればよい。なお、複数の金属カチオンを導入する場合には、ヘテロポリアニオンの電荷と金属カチオンの電荷の和が等しくなるように添加量を決定すればよい。

40

【0026】

本発明のアシル化物製造方法は、上述したいずれかのアシル化触媒の存在下、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体とを反応させることによりアシル化した芳香族化合物を製造するものである。このアシル化物製造方法によれば、芳香族化合物とカルボン酸又はその誘導体から高収率でアシル化物を得ることができる。ここで、本発明のアシル化物製

50

造方法では、アシル化剤として、カルボン酸ハライドやカルボン酸無水物のような反応活性に富むカルボン酸誘導体を用いてもよいが、カルボン酸そのものを用いてもよい。カルボン酸そのものをアシル化剤とした場合には、アシル化剤由来の副生物は無害な水であるため環境上好ましい。また、本発明のアシル化物製造方法では、反応基質である芳香族化合物を過剰量使用してその過剰分を溶媒として用いてもよい（一種の無溶媒ともいえる）し、アシル化反応に不活性な試薬を溶媒として用いてもよい。更に、本発明のアシル化物製造方法においてアシル化剤としてカルボン酸を使用する場合には脱水剤を用いてもよいが、脱水剤を用いなくてもよい。更にまた、アシル化触媒は、無水物であってもよいし、水和物であってもよい。即ち、フリーデルクラフツ反応によるアシル化の前処理として触媒を数百（例えば200）で加熱して使用してもよいし、そのような前処理を施さずに使用してもよい。

10

【0027】

本発明のアシル化物製造方法に用いられる芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、*o*-、*m*-又は*p*-キシレン、メシチレン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、クメン、アニソール、エトキシベンゼン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン、ナフタレン、アントラセン、インダン、アセナフチレン、インデンなどの芳香族炭化水素であってその環上の少なくとも1箇所が無置換（つまり水素）のもの；ピリジン、キノリン、インドール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、チオナフテンなどの芳香族複素環化合物であってその環上の少なくとも1箇所が無置換のものなどが挙げられる。このうち、芳香族炭化水素でその環上の少なくとも1箇所が無置換のものが好ましく、特に無置換の位置からみてオルト位又はパラ位に電子供与基（アルキル基やアルコキシ基、アミノ基など）を有するものが好ましい。

20

【0028】

本発明のアシル化物製造方法に用いられるカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸（ドデカン酸）、ミリスチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸類；安息香酸等の芳香族カルボン酸類などが挙げられる。これらのカルボン酸は適宜、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンなどを有していてもよい。これらのカルボン酸の誘導体としては、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハライドやカルボン酸無水物などが挙げられる。

30

【0029】

本発明のアシル化物製造方法に用いられるアシル化触媒の使用量は、特に限定されないが、基質（芳香族化合物及びカルボン酸（又はその誘導体）のうちモル数の小さい方）に対してモル比で0.0001~1であることが好ましく、0.001~0.1であることがより好ましい。また、芳香族化合物はカルボン酸（又はその誘導体）に対してモル比で5~1000であることが好ましく、10~200であることがより好ましい。また、アシル化反応の反応温度は、アシル化触媒、反応基質及び反応溶媒によって適宜決定すればよいが、室温~200で行うことが好ましく、50~150で行うことがより好ましい。また、反応の終点は、例えば、ガスクロマトグラフ（GC）や高速液体クロマトグラフ（HPLC）などの一般的な分析装置を用いて基質が消失した時点を終点としてもよいし、目的とするアシル化物の生成速度がほぼゼロになった時点を終点としてもよい。

40

【0030】

本明細書では、「イオン半径」とは、Shannon (Acta Crystallogr., 1976, A32, p751) による報告値をもとに、カチオンの種類によらず配位数が6であると仮定して決定した値をいい、「電気陰性度」とは、田中ら（雑誌「触媒」, 1964, 6, p262）により見積もられた金属イオンの電気陰性度をいう。

【発明を実施するための最良の形態】**【0031】**

50

次に、本発明を実施するための最良の形態を実験例によって以下に説明する。

【実施例】

【0032】

[実験例1]

エステル化触媒であるヘテロポリ酸金属塩を以下のようにして調製した。ここでは、ヘテロポリ酸金属塩の代表例として、リンタングステン酸ビスマス塩（表1の実験例1-3参照）について説明する。まず、リンタングステン酸（ $H_3PW_{12}O_4 \cdot nH_2O$ ）（日本無機化学工業（株）製）をロータリーエバポレーターにより60℃で減圧下乾燥処理を行い、 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ とした。これを水に溶解し、リンタングステン酸水溶液（0.1mol/L）を調製した。これとは別に、硝酸ビスマス（ $BiNO_3 \cdot 5H_2O$ ）（キシダ化学（株）製）と硝酸（60%）（硝酸ビスマス1gに対して4ml）を水に加え、硝酸ビスマス水溶液（ビスマスカチオンとして0.1mol/L）を調製した。そして、リンタングステン酸水溶液を攪拌した状態で、これにビスマス水溶液をリンタングステン酸水溶液と同量滴下した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて50℃で減圧下濃縮乾固させた後、粉末のリンタングステン酸ビスマス塩（ $BiPW_{12}O_4$ ）を得た。

10

【0033】

表1に示す他のリングステン酸金属塩についても、対応する金属無機塩水溶液をビスマス水溶液の代わりに用いて上述した方法に準じて調製した。但し、ビスマス以外は硝酸（60%）を添加しなかった。また、本実施例のリンタングステン酸アニオン（ $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ）は3価であるため、金属無機塩水溶液の金属カチオンが4価のものについてはリンタングステン酸の0.75当量添加し、3価のものについてはリンタングステン酸と当量添加し、2価のものについてはリンタングステン酸の1.5当量添加した。なお、表1の実験例1-16のリンタングステン酸酸性セシウム塩については、特開平11-152248号公報に準じて作製した。

20

【0034】

続いて、これらのリンタングステン酸金属塩をエステル化触媒として、エステル化反応を行った。即ち、温度計と水冷冷却器と脱水用のモレキュラーシーブス3A0.5g（400℃で2h焼成後真空デシケータ中で保管したもの）を備えた20mlの2つ口ガラス製フラスコに、2mmolのn-オクタノール、2mmolのデカン酸及び溶媒として5mlのトルエンを仕込み、表1に示した各種のエステル化触媒をアルコールに対して表1に示した触媒量となるように添加した。その後、反応温度130℃（還流条件）に維持して攪拌しながら反応を行った。反応開始から適時、反応混合物を少量採取し、ガスクロマトグラフ（GC）により定量分析した。GCの条件は、装置：（株）島津製作所製のGC-14B（検出器：FID）、カラム：Agilent Technologies製のDB-1、昇温速度：20℃/min、到達温度：280℃、キャリアガス：N₂、流速：65ml/min、内部標準物質：n-ドデカンとした。その結果を表1に示す。なお、生成物の同定はGC-MSにより行った。

30

【0035】

表1の結果から、エステル化触媒としてヘテロポリ酸のすべてのプロトンをもつ Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} のいずれかの金属カチオンに交換したものを使用した場合（実験例1-1~10）には、公知のエステル化触媒であるヘテロポリ酸酸性セシウム塩（実験例1-16）を使用して同時間つまり6時間反応した場合に比べて、エステル収率が1割以上上回った。これらの金属カチオンは、電気陰性度が9以上のものである。また、金属カチオンが Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} の場合（実験例1-1~7）には、ヘテロポリ酸酸性セシウム塩（実験例1-16）を使用してエステル収率が最大になるまで反応した場合と比べても、エステル収率が上回った。これらの金属カチオンは、電気陰性度が9以上でイオン半径が70pm以上120pm以下で価数が3価又は4価のものである。このうち、特に金属カチオンが Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} のように電気陰性度が11以上でイオン半径が80pm以上120pm以下で価数が3価又は4価の金属カチオンに交換したも

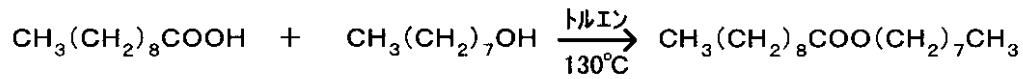
40

50

のを使用した場合（実験例 1 - 1 ~ 4）、エステル収率が 80% 以上という好結果が得られた。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】



実験例	エステル化触媒	電気陰性度	イオン半径 (pm)	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率
1-1	Hf _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	11.7	85	0.15	4	98	94
1-2	Sn _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	12.6	83	0.15	6	99	94
1-3	BiPW ₁₂ O ₄₀	13.3	117	0.14	3	94	89
1-4	Zr _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	12.6	86	0.14	6	97	84
1-5	GaPW ₁₂ O ₄₀	11.2	76	0.16	6	99	73
1-6	InPW ₁₂ O ₄₀	11.9	94	0.15	6	91	60
1-7	ScPW ₁₂ O ₄₀	9.1	88	0.16	6	99	59
1-8	Cu _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	9.5	87	0.16	6	74	50
1-9	Pb _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	11	133	0.14	6	66	49
1-10	FePW ₁₂ O ₄₀	12.6	69	0.15	6	90	47
1-11	YPW ₁₂ O ₄₀	8.4	104	0.15	6	87	45
1-12	Zn _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	8	88	0.14	6	76	42
1-13	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5.7	129	0.14	6	57	41
1-14	YbPW ₁₂ O ₄₀	8.4	101	0.14	6	85	27
1-15	LaPW ₁₂ O ₄₀	7.7	117	0.16	9	36	14
1-16	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	2.1	181	0.14	6	45	41
					20	75	52
1-17	BLANK	-	-	-	6	41	18

※1 触媒量 (mol%) = (触媒のモル数) / (アルコールのモル数) × 100

※2 転化率 (mol%) = (消費したアルコールのモル数) / (供給したアルコールのモル数) × 100

※3 エステル収率 (mol%) = (生成したエステルのモル数) / (消費したアルコールのモル数) × 100

【 0 0 3 7 】

[実験例 2]

10

20

30

40

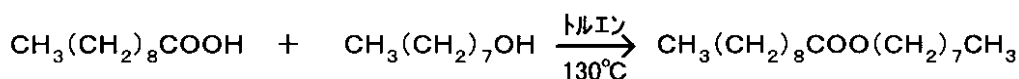
50

エステル化触媒の再使用を試みた。まず、実験例 2 - 1 では、実験例 1 のエステル化反応にしたがって、フレッシュなリンタングステン酸ビスマス塩を用いてデカン酸と n - オクタノールからデカン酸オクチルを合成した。その結果、表 2 に示すように、エステル収率が 88 %、触媒回収率が 70 %であった。触媒の回収は、エステル化反応終了後、反応混合液から遠心分離した固形物につき、トルエンで洗浄し再度遠心分離を行う操作を 2 回繰り返したあと、100 の乾燥機にて 3 時間乾燥することにより行った。続いて、実験例 2 - 2 では、実験例 2 - 1 で回収したエステル化触媒を使用した以外は実験例 2 - 1 と同様にしてデカン酸オクチルを合成した。その結果、表 2 に示すように、エステル収率が 86 %、触媒回収率が 78 %であった。このことから、このエステル化触媒は再使用可能なことがわかった。

10

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】



実験例	エステル化触媒	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率	触媒回収率 (%)
2-1	$\text{BiPW}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	4	99	88	70
2-2	$\text{BiPW}_{12}\text{O}_{40}$ (No.18の再使用)	0.16	3	99	86	78

20

※1~3 表1と同じ

【 0 0 3 9 】

[実験例 3]

触媒の回収率を上げるためにセシウムカチオンを含むエステル化触媒を以下のようにして調製した。即ち、リンタングステン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (日本無機化学工業 (株) 製) をロータリーエバポレーターにより 60 で減圧下乾燥処理を行い、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とした。これを水に溶解し、リンタングステン酸水溶液 (0.1 mol/L) を調製した。これとは別に、炭酸セシウム水溶液 (0.1 mol/L) と硝酸ビスマス水溶液 (0.1 mol/L) を調製した。そして、これに炭酸セシウム水溶液と硝酸ビスマス水溶液を、セシウムとビスマスが表 3 のエステル化触媒の欄に示す分子式の組成に合うように混合し、そこへさらに硝酸 (60 %) (硝酸ビスマス 1 g に対して 4 ml) を添加して混合溶液とした。続いて、リンタングステン酸水溶液を攪拌した状態で、この混合溶液を滴下した。このとき滴下した混合溶液の量は、表 3 のエステル化触媒の欄に示す分子式の組成に合うように決定した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 50 で減圧下濃縮乾固させた後、所望のリンタングステン酸のセシウム・ビスマス混合塩を得た (表 3 参照)。

30

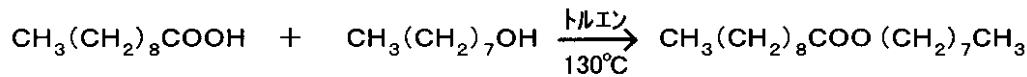
40

【 0 0 4 0 】

続いて、これらのリンタングステン酸のセシウム・ビスマス混合塩をエステル化触媒として、実施例 1 と同様にしてデカン酸と n - オクタノールからデカン酸オクチルを合成した。その結果を表 3 に示す。表 3 から、セシウムカチオンとビスマスカチオンを併用することにより、触媒回収率が向上することがわかった (実験例 3 - 1 ~ 3 及び実験例 1 - 3 を参照)。但し、セシウムカチオンの比率が高いとエステル収率が低下する傾向が見られた。

【 0 0 4 1 】

【表 3】



実験例	エステル化触媒	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率	触媒回収率 (%)
3-1	$\text{Cs}_{0.5}\text{Bi}_{0.83}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	6	99	93	85
3-2	$\text{Cs}_{1.0}\text{Bi}_{0.66}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	18	95	70	93
3-3	$\text{Cs}_{2.0}\text{Bi}_{0.33}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	22	91	54	75

※1~3 表1と同じ

【0042】

[実験例 4]

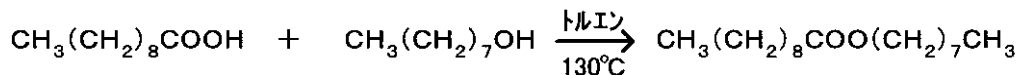
ヘテロポリ酸としてリンタングステン酸以外のものを用いてエステル化触媒を調製した。即ち、実施例 1 のエステル化触媒の調製方法において、リンタングステン酸の代わりに、ケイ素タングステン酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)、リンモリブデン酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、ケイ素モリブデン酸 ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 と同様にしてヘテロポリ酸水溶液 (0.1 mol/L) を調製した。これとは別に、硝酸ビスマス ($\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (キシダ化学 (株) 製) と硝酸 (60%) (硝酸ビスマス 1 g に対して 4 ml) を水に加え、ビスマス水溶液 (ビスマスカチオンとして 0.1 mol/L) を調製した。そして、ヘテロポリ酸水溶液を攪拌した状態で、これにビスマス水溶液を滴下した。このとき滴下したビスマス水溶液の量は、表 4 のエステル化触媒の欄に示す分子式の組成に合うように決定した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 50 で減圧下濃縮乾固させた後、所望のヘテロポリ酸ビスマス塩を得た。

【0043】

続いて、これらのヘテロポリ酸ビスマス塩をエステル化触媒として、実施例 1 と同様にしてデカン酸と n-オクタノールからデカン酸オクチルを合成した。その結果を表 4 に示す。表 4 から、各種のヘテロポリ酸ビスマス塩がエステル化触媒に適していることがわかった。

【0044】

【表 4】



実験例	エステル化触媒	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率	触媒回収率 (%)
4-1	$\text{Bi}_{1.33}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	6	99	87	60
4-2	$\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	6	90	65	未回収
4-3	$\text{Bi}_{1.33}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	0.16	6	98	89	未回収

※1~3 表1と同じ

【0045】

[実験例 5]

10

20

30

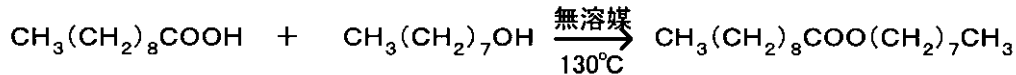
40

50

エステル化反応を無溶媒で行った。即ち、リンタングステン酸ピスマス塩をエステル化触媒として表5に示す触媒量だけ使用して、無溶媒で反応温度130 という条件下、デカン酸とn-オクタノールからデカン酸オクチルを合成した。その結果を表5に示す。表5から、無溶媒でも高いエステル収率が得られることがわかった。また、ターンオーバー数が高い値を示したことから、このエステル化触媒の触媒能が高いことがわかった。

【0046】

【表5】



実験例	エステル化触媒	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率	※4 TON
5-1	BiPW ₁₂ O ₄₀	0.03	24	81	76	2350
5-2	BiPW ₁₂ O ₄₀	0.006	6	86	87	13500

※1~3 表1と同じ

※4 ターンオーバー数

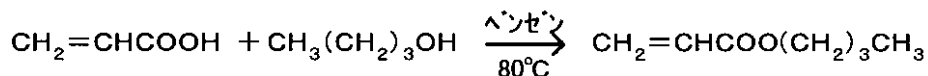
【0047】

[実験例 6]

不飽和カルボン酸のエステル化反応を行った。即ち、リンタングステン酸スズ塩をエステル化触媒として表6に示す触媒量だけ使用して、ベンゼン中で反応温度80 という条件下、アクリル酸とn-ブタノール(モル比1:1)からアクリル酸ブチルを合成した。その結果を表6に示す。表6から、不飽和カルボン酸エステルも高収率で合成できることがわかった。

【0048】

【表6】



実験例	エステル化触媒	※1 触媒量	反応時間 (hr)	※2 転化率	※3 エステル収率
6	Sn _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	0.15	48	99	81

※1~3 表1と同じ

【0049】

[実験例 7]

アシル化触媒であるヘテロポリ酸金属塩は、既述のエステル化触媒と同じ手順により調製したため、ここではその説明を省略する。この実験例7では、ヘテロポリ酸金属塩として、表7に示す実験例7-1~9のリンタングステン酸金属塩を調製した。続いて、これらのリンタングステン酸金属塩をアシル化触媒として、フリーデルクラフツ反応によるアシル化を行った。即ち、温度計と水冷冷却器とを備えた20mlの2つ口ガラス製フラスコに、1mmolのドデカン酸、93mmol(10ml)のトルエンを仕込み、表1に示した各種のアシル化触媒を0.5g添加した。その後、窒素雰囲気下、反応温度を130(トルエン還流条件)に維持して攪拌しながら反応を行った。反応開始から適時、反

10

20

30

40

50

応混合物を少量採取し、ガスクロマトグラフ（GC）により定量分析した。GCの条件は、装置：（株）島津製作所製のGC-14B（検出器：FID）、カラム：Agilent Technologies製のDB-1、昇温速度：20 / min、到達温度：280、キャリアガス：N₂、流速：65 ml / min、内部標準物質：n-ドデカンとした。その結果を表1に示す。なお、生成物の同定はGC-MSにより行った。

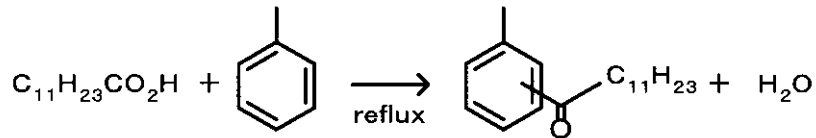
【0050】

表7の結果から、アシル化触媒としてリタングステン酸のプロトンにRu³⁺、Sn⁴⁺、Zr⁴⁺、Hf⁴⁺に交換したものを使用した場合（実験例7-1～4）には、リタングステン酸（実験例7-10）を使用した場合に比べて、24時間後の収率が2割以上高くなり、3時間後の収率や反応速度も高かった。これらの金属カチオンは、電気陰性度が1.1を超えるものである。また、金属カチオンがRu³⁺の場合（実験例7-1）に最高の収率となった。一方、アシル化触媒としてリタングステン酸のプロトンに電気陰性度が1.1以下の金属カチオンに交換したものを使用した場合（実験例7-5～9）には、リタングステン酸（実験例7-10）を使用した場合に比べて、収率が同等かそれよりも低くなる傾向を示した。また、アシル化触媒として酸化ルテニウム（実験例7-11）、塩化ルテニウム（実験例7-12）、塩化スズ（実験例7-13）を使用した場合には、いずれも反応が進行しなかった。

10

【0051】

【表 7】



実験例	アシル化触媒	電気陰性度	イオン半径 (pm)	24hr後		※1 反応速度 (TOF/h)	3hr後の収率(%)
				収率(%)	o/m/p比		
7-1	RuPW ₁₂ O ₄₀	12	82	82	10/6/84	17.6	8.3
7-2	Sn _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	12.6	83	59	7/5/88	43.2	19.6
7-3	Zr _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	12.6	86	58	9/7/84	53.2	25
7-4	Hf _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	11.7	85	52	9/4/87	28.3	13.2
7-5	LaPW ₁₂ O ₄₀	7.7	117	40	7/4/88	14.6	11.2
7-6	Ni _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	9	83	37	11/4/85	16.4	7.8
7-7	ErPW ₁₂ O ₄₀	11	103	36	4/9/87	15.0	8
7-8	Cu _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	9.5	87	15	8/6/87	0.0	0
7-9	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5.7	129	14	8/3/89	2.1	0
7-10	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	6.3	—	42	6/4/89	6.4	3
7-11	RuO ₂	—	—	0	—	—	—
7-12	RuCl ₃ ·nH ₂ O	—	—	0	—	—	—
7-13	SnCl ₄ ·5H ₂ O	—	—	0	—	—	—

反応条件 触媒量:0.5g, 反応温度:130°C(トルエン還流), トルエン:10mL(93mmol),
ドデカン酸:1mmol, 窒素雰囲気下、脱水剤なし

※1 TOF(ターンオーバー頻度)は、反応初期(収率30%以下)における生成物の生成速度(mol/h)をアシル化触媒のモル数で割った値。

【 0 0 5 2 】

[実験例 8]

アシル化触媒の再使用を試みた。まず、実験例 8 - 1 では、表 8 の欄外に示した条件で、実験例 7 のアシル化反応にしたがって、フレッシュなリンタングステン酸ルテニウム塩を用いてドデカン酸とトルエンとを反応させてアシル化物を合成した。その結果、表 8 に示すように、収率が 82%、触媒回収率が 95%であった。触媒の回収は、アシル化反応終了後、反応混合液から遠心分離した固形物につき、トルエンで洗浄し再度遠心分離を行う操作を 2 回繰り返したあと、100 の乾燥機にて 3 時間乾燥することにより行った。続いて、実験例 8 - 2 では、実験例 8 - 1 で回収した触媒を使用した以外は実験例 8 - 1 と同様にしてアシル化物を合成した。その結果、表 8 に示すように、収率が 83%、触媒回収率が 95%であった。このことから、このアシル化触媒は再使用可能なことがわかつ

10

20

30

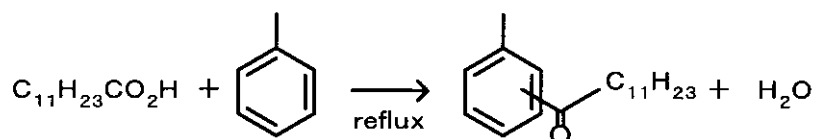
40

50

た。

【 0 0 5 3 】

【 表 8 】



実験例	アシル化触媒	24hr反応後		触媒回収率 (%)
		収率(%)	o/m/p比	
8-1	RuPW ₁₂ O ₄₀	82	10/6/84	95
8-2	再使用	83	10/5/86	95

反応条件 触媒量:0.5g, 反応温度:130°C(トルエン還流),
トルエン:10mL(93mmol), ドデカン酸:1mmol,
窒素雰囲気下、脱水剤なし

10

【 0 0 5 4 】

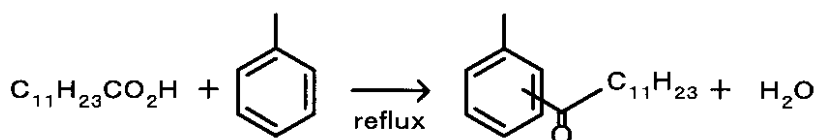
[実験例 9]

触媒量及び反応系内の水分の影響を検討した。本実験例では、表9の欄外に示した条件で実験例7のアシル化反応に準じてアシル化物を合成した。その結果を表9に示す。実験例9-1, 2は、アシル化触媒をそれぞれ0.5g, 0.1gとしたものであるが、触媒量を0.1gにすると触媒量を0.5gとしたときに比べて反応時間を長くする必要があったが比較的高収率でアシル化物が得られた。また、実験例9-3, 4は、水添加量をそれぞれ18μL, 100μLとしたものであるが、水を添加しなかった場合(実験例9-1)に比べて、水添加量を18μLとしたときには反応時間を長くする必要があったが水無添加と同等の高い収率でアシル化物が得られ、水添加量を100μLとしたときには反応時間を更に長くする必要があったが比較的高収率でアシル化物が得られた。

20

【 0 0 5 5 】

【 表 9 】



実験例	アシル化触媒	触媒量 (g)	水添加量 (g)	反応時間 (hr)	収率 (%)	o/m/p比
9-1	RuPW ₁₂ O ₄₀	0.5	0	24	82	10/6/84
9-2	RuPW ₁₂ O ₄₀	0.1	0	168	71	11/5/84
9-3	RuPW ₁₂ O ₄₀	0.5	18μL	41	80	11/6/83
9-4	RuPW ₁₂ O ₄₀	0.5	100μL	75	68	9/5/87

反応条件 反応温度:130°C(トルエン還流), トルエン:10mL(93mmol), ドデカン酸:1mmol,
窒素雰囲気下、脱水剤なし

30

40

【 0 0 5 6 】

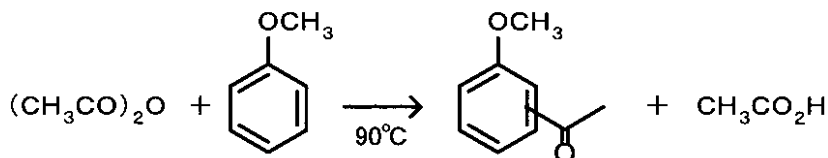
50

【実験例 10】

アニソールと酢酸無水物とのフリーデルクラフツ反応によるアシル化を行った。アシル化触媒としては、リンタングステン酸のプロトンを Bi^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} , Ru^{3+} に交換したものを使用し（実験例 10 - 1 ~ 4）、表 10 の欄外に示した条件で実験例 7 に準じて反応を行った。その結果、表 10 に示すように、比較的短時間でアニソールのアシル化物を高収率で得た。

【0057】

【表 10】



10

実験例	アシル化触媒	電気陰性度	イオン半径 (pm)	反応時間 (hr)	収率 (%)	o/m/p比
10-1	$\text{BiPW}_{12}\text{O}_{40}$	13.3	117	6	74	5/0/95
10-2	$\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$	11.2	76	2	85	5/0/95
10-3	$\text{Sn}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	12.6	83	6	78	4/0/96
10-4	$\text{RuPW}_{12}\text{O}_{40}$	12	82	6	74	4/0/96

20

反応条件 触媒量: 0.1g, 反応温度: 90°C,
 アニソール: 100mmol, 無水酢酸: 16mmol,
 窒素雰囲気下、脱水剤なし

【0058】

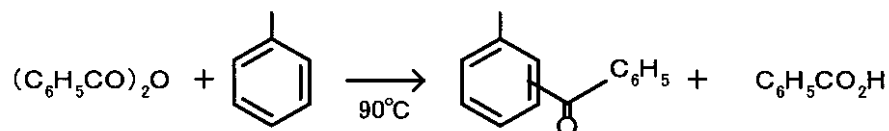
【実験例 11】

トルエンと安息香酸無水物とのフリーデルクラフツ反応によるアシル化を行った。アシル化触媒としては、リンタングステン酸のプロトンを Ru^{3+} に交換したもの（実験例 11 - 1）と、リンタングステン酸そのもの（実験例 11 - 2）を用いて表 11 の欄外に示した条件で実験例 7 に準じて反応を行った。その結果、表 11 に示すように、リンタングステン酸ルテニウム塩を使用した場合には僅かな触媒量でトルエンのアシル化物を高収率で得られたのに対して、リンタングステン酸そのものを使用した場合には約半分程度の収率しか得られなかった。

30

【0059】

【表 1 1】



実験例	アシル化触媒	触媒量 (g)	反応時間 (hr)	収率 (%)	o/m/p比
11-1	$\text{RuPW}_{12}\text{O}_{40}$	0.015	24	75	22/5/72
11-2	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.015	24	34	24/5/70

反応条件 反応温度: 90°C,
トルエン: 10mL(93mmol), 無水安息香酸: 6.5mmol,
窒素雰囲気下、脱水剤なし

【0060】

なお、本発明は上述した実験例に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明は、主に薬品化学産業に利用可能であり、例えばエステル化触媒及びそれを利用したエステル製造方法は医薬品や農薬の中間体として利用される種々のカルボン酸エステルを製造する際に利用することができるし、アシル化触媒及びそれを利用したアシル化物の製造方法は医薬品や農薬の中間体として利用される種々のアシル化芳香族化合物を製造する際に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C 49/84 (2006.01)		C 0 7 C 49/84		C
C 0 7 C 67/08 (2006.01)		C 0 7 C 67/08		
C 0 7 C 69/24 (2006.01)		C 0 7 C 69/24		
C 0 7 C 69/54 (2006.01)		C 0 7 C 69/54		Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(72)発明者 新美 健二郎

愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内

F ターム(参考) 4G169 AA08 BB07A BB07B BB07C BC06A BC06B BC17A BC17B BC18A BC18B
 BC21A BC21B BC22A BC22B BC25A BC25B BC31A BC31B BC32B BC35B
 BC39A BC39B BC40B BC42B BC44B BC51A BC51B BC52A BC52B BC59A
 BC59B BC59C BC60A BC60B BC60C BC66A BC66B BC70B BD05A BD05B
 BD05C BD07A BD07B BD07C CB25 CB61 CB75 DA08 EA01Y EC27
 FA01 FB26 FB31 FC02
 4H006 AA02 AC44 AC48 BA04 BA05 BA08 BA09 BA10 BA11 BA13
 BA14 BA19 KA06 KC12 KC14
 4H039 CA62 CA66 CD10 CD30