

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4924034号
(P4924034)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl. F 1
C 0 7 D 4 0 5 / 0 6 (2006.01) C O 7 D 4 0 5 / 0 6
B 0 1 J 3 1 / 0 2 (2006.01) B O 1 J 3 1 / 0 2 1 O 2 Z

請求項の数 6 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2006-513752 (P2006-513752)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月23日 (2005.5.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/009365
 (87) 国際公開番号 W02005/113547
 (87) 国際公開日 平成17年12月1日 (2005.12.1)
 審査請求日 平成20年2月20日 (2008.2.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-152817 (P2004-152817)
 (32) 優先日 平成16年5月24日 (2004.5.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000252300
 和光純薬工業株式会社
 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
 (72) 発明者 佐野 淳典
 東京都中央区日本橋本町4丁目5番13号
 (72) 発明者 大野 桂二
 埼玉県川越市大字的場1633
 審査官 熊谷 祥平

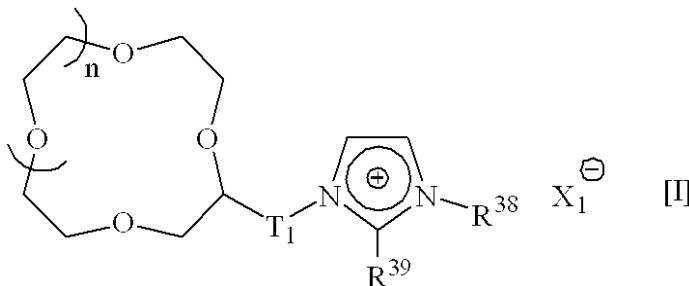
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性液体担持クラウン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 [I]



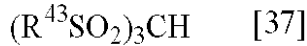
(式中、T₁ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキレン基を表し、R³⁸ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 7 ~ 11 のアラルキル基を表し、R³⁹ は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、X₁⁻ はカウンターアニオンを表し、n は 1 ~ 3 の整数を表す。) で示される有機合成反応用触媒。

【請求項2】

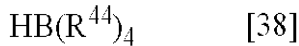
X₁⁻ で示されるカウンターアニオンが、ハロゲン化物イオン、又はヘキサフルオロリン酸、H₆PF₆、テトラクロロアルミン酸 (HAlCl₄)、一般式 [36]



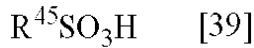
(式中、 R^{42} はハロアルキル基を表す。) で示されるイミド酸、一般式 [37]



(式中、 R^{43} はハロアルキル基を表す。) で示される炭素酸、一般式 [38]



(式中、 R^{44} はフッ素原子、置換基としてハロアルキル基を有していてもよいフェニル基又はシアノ基を表す。) で示されるホウ酸、一般式 [39]



10

(式中、 R^{45} はアルキル基、ハロアルキル基、又は置換基としてアルキル基若しくはハロゲン原子を有していてもよいフェニル基を表す。) で示されるスルホン酸若しくは一般式 [40]



(式中、 R^{46} はアルキル基、ハロアルキル基、又は置換基としてアルキル基若しくはハロゲン原子を有していてもよいフェニル基を表す。) で示されるカルボン酸に由来するものである、請求項 1 に記載の有機合成反応用触媒。

【請求項 3】

一般式 [I] における、 T_1 がメチレン基であり、 R^{38} がメチル基であり、 R^{39} が水素原子であり、 X_1^- がヘキサフルオロリン酸由来のアニオン (PF_6^-) である、請求項 1 に記載の有機合成反応用触媒。

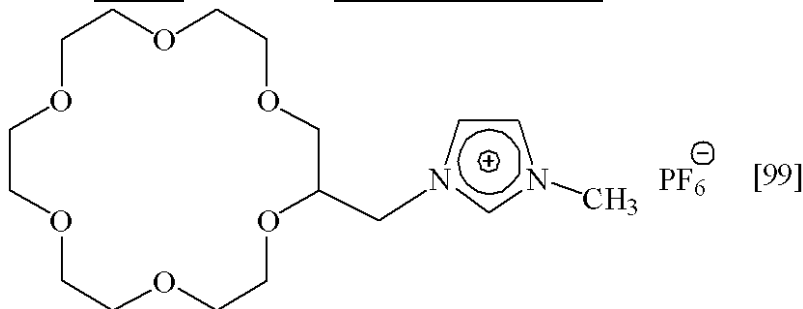
20

【請求項 4】

一般式 [I] における、 n が 3 である、請求項 1 に記載の有機合成反応用触媒。

【請求項 5】

一般式 [I] で示される有機合成反応用触媒が、式 [99]



30

で示されるものである、請求項 1 に記載の有機合成反応用触媒。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の触媒が求核置換反応用である、請求項 1 に記載の有機合成反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、回収、再利用を可能とする、新規なイオン性液体担持クラウン化合物に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

イオン性液体は、常温溶融塩ともいわれ、例えば耐熱性があり液体温度範囲が広い、蒸気圧が殆どなく不揮発性である、低粘性である、イオン伝導性が高い等の性質を有している。

【0003】

このような特性を持つイオン性液体は、幅広い分野への応用が期待されており、例えばグリーンケミストリー用の環境調和型反応溶媒、電気化学的デバイス分野の電解質溶液等

50

としての用途が期待されている。

【0004】

一方、各種合成反応の反応溶媒として通常使用されている有機溶媒は、揮発性であり、その気体は人体に有害であり、また公害や火災の原因となっている。更に、これらの有機溶媒は反応後、殆ど再利用が難しく廃棄されるため環境汚染の原因となる等の問題点を有している。

【0005】

これらの問題を克服するために、イオン性液体を環境調和型反応溶媒として使用する試みが盛んに行われている。イオン性液体は、蒸気圧が殆どなく不揮発性であるため、引火性、可燃性がなく取扱いが容易であり、また、水や極性の低い有機溶媒に溶解し難い性質を有しているため、この性質を利用して、イオン性液体を反応溶媒として用いて各種反応を行えば、反応系から例えば生成物や副生成物を水や有機溶媒で抽出することにより、イオン性液体を回収・再利用することが可能となる。

【0006】

一方、例えば18-クラウン-6等のクラウンエーテルは、例えば求核置換反応等の各種反応に於ける相間移動触媒として広く用いられているが、これらクラウンエーテルは高価な触媒であり、また反应用触媒として使用しても、回収するのが困難であることから、これらクラウンエーテルを触媒として用いる反応を行うにはコストがかかるという問題を有している。

【0007】

このような状況下、クラウンエーテルの触媒作用を有し、且つ各種反応を行った後に、回収・再利用可能な新たな触媒の開発が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

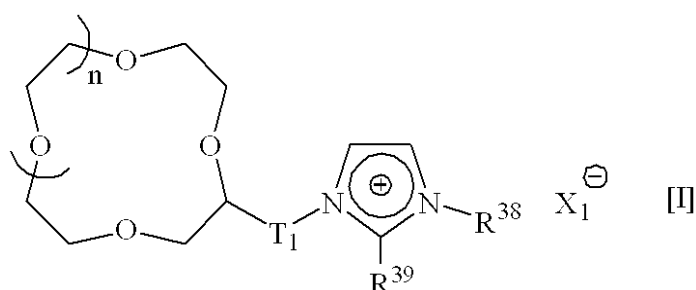
本発明は、回収及び再利用が可能な触媒として使用可能な、新規なイオン性液体担持クラウン化合物に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、一般式 [I]

【0010】



【0011】

(式中、 T_1 は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキレン基を表し、 R^{38} は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 7 ~ 11 のアラルキル基を表し、 R^{39} は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 X_1^- はカウンターアニオンを表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。) で示される有機合成反应用触媒の発明である。

【0012】

即ち、発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明の有機合成反应用触媒は、分子中にイオン性液体とクラウン化合物を含んでいるため、例えば 18-クラウン-6 等のクラウンエーテルのような触媒活性を有し、また反応系からの回収、触媒活性の再生、更に再利用を容易に行い得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

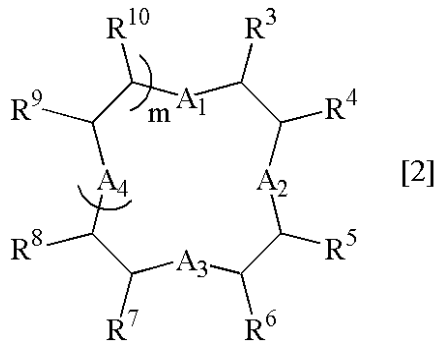
本発明のイオン性液体担持クラウン化合物は、これを触媒として使用する場合、例えば18-クラウン-6等のクラウン化合物が高価な触媒にも関わらず反応系から回収・再利用することが難しいという問題点を有することなく、分子中にイオン性液体とクラウン化合物を有するため、クラウンエーテルのような触媒作用を有し、イオン性液体のように効率よく回収し得、且つ回収されたものの触媒活性を容易に再生し得るので、繰り返し再利用し得る。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

一般式 [1] に於いて、 R^1 で示されるクラウン化合物由来の基は、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有する大環状ポリエーテル由来のものであり、例えば12-クラウン-4骨格、15-クラウン-5骨格、18-クラウン-6骨格、21-クラウン-7骨格、24-クラウン-8骨格を有するクラウン化合物由来の基が挙げられ、具体的には、例えば一般式 [2]

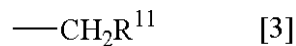
【 0 0 1 5 】



【 0 0 1 6 】

{ 式中、 $R^3 \sim R^8$ 、 m 個の R^9 及び m 個の R^{10} は夫々独立して、一般式 [1] に於ける T_1 と結合する結合手、水素原子、アルキル基、一般式 [3]

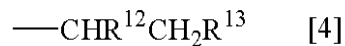
【 0 0 1 7 】



【 0 0 1 8 】

(式中、 R^{11} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基又はアシルオキシ基を表す。) で示される基、一般式 [4]

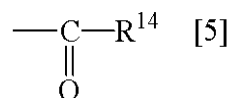
【 0 0 1 9 】



【 0 0 2 0 】

(式中、 R^{12} 及び R^{13} は夫々独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を表す。但し、 R^{12} 及び R^{13} が共に水素原子である場合を除く。) で示される基又は一般式 [5]

【 0 0 2 1 】



【 0 0 2 2 】

(式中、 R^{14} は、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリール基若しくはアリールオキシ基、又は一般式 [6]

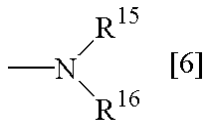
【 0 0 2 3 】

10

20

30

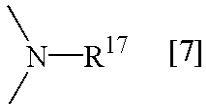
40



【0024】

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、夫々独立してアルキル基を表す。) で示される基を表す。
) で示される基を表し、 $A_1 \sim A_3$ 及び m 個の A_4 は夫々独立して、酸素原子、硫黄原子
 又は一般式 [7]

【0025】



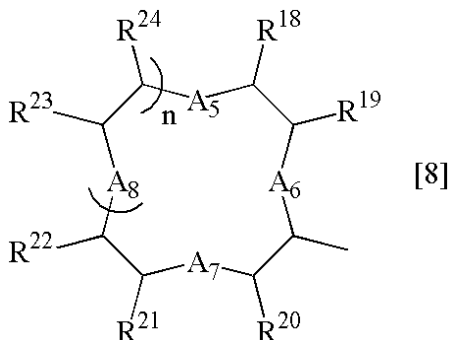
【0026】

(式中、 R^{17} は一般式 [1] に於ける T_1 と結合する結合手、水素原子、アルキル基、
 アルキルスルホニル基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリアル基若しくは
 ベンゼンスルホニル基、又は複素環基を表す。) で示される基を表す。但し、 $R^3 \sim R^8$
 m 個の R^9 、 m 個の R^{10} 、並びに $A_1 \sim A_3$ 及び m 個の A_4 の何れかが一般式 [7]
 で示される基である場合のうち、1つだけが一般式 [1] に於ける T_1 と結合する結合手
 である。また、 m は 1 ~ 5 の整数を表し、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、及び R^9
 と R^{10} は夫々独立して、互いに隣り合う炭素と共に、シクロヘキサン環、ベンゼン環
 又はナフタレン環を形成していてもよい。当該シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタ
 レン環は、夫々独立して、置換基として、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アシル
 オキシ基、アルコキシカルボニル基、モルホニルメチル基又はデカヒドロナフチル基を有
 していてもよい。} で示されるものが挙げられる。

【0027】

上記に於ける「但し、 $R^3 \sim R^8$ 、 m 個の R^9 、 m 個の R^{10} 、並びに $A_1 \sim A_3$ 及び m
 個の A_4 の何れかが一般式 [7] で示される基である場合のうち、1つだけが一般式 [1]
 に於ける T_1 と結合する結合手である。」とは、即ち、一般式 [1] に於ける T_1 と結
 合する結合手は、一般式 [2] に於いて、一つしか存在せず、一般式 [2] で示されるク
 ラウン化合物由来の基のうち、 $R^3 \sim R^8$ 、 m 個の R^9 及び m 個の R^{10} の中に存在す
 る場合又は一般式 [7] で示される R^{17} で、且つ、それを含む基が $A_1 \sim A_3$ 及び m 個の
 A_4 の中の一つに相当する場合が挙げられる。具体的なクラウン化合物由来の基としては
 、例えば一般式 [8]

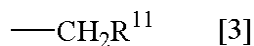
【0028】



【0029】

{ 式中、 $R^{18} \sim R^{22}$ 、 n 個の R^{23} 及び n 個の R^{24} は夫々独立して、水素原子、ア
 ルキル基、一般式 [3]

【0030】



【0031】

10

20

30

40

50

(式中、 R^{11} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基又はアシルオキシ基を表す。)で示される基、一般式 [4]

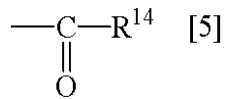
【 0 0 3 2 】



【 0 0 3 3 】

(式中、 R^{12} 及び R^{13} は夫々独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を表す。但し、 R^{12} 及び R^{13} が共に水素原子である場合を除く。)で示される基又は一般式 [5]

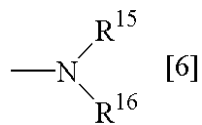
【 0 0 3 4 】



【 0 0 3 5 】

[式中、 R^{14} は、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリール基若しくはアリールオキシ基、又は一般式 [6]

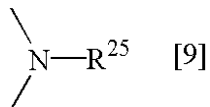
【 0 0 3 6 】



【 0 0 3 7 】

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、アルキル基を表す。)で示される基を表す。}で示される基を表し、 $A_5 \sim A_7$ 及び n 個の A_8 は夫々独立して、酸素原子、硫黄原子又は一般式 [9]

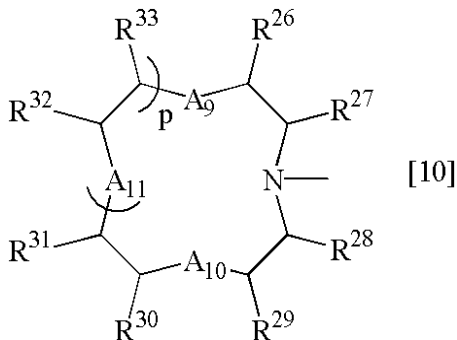
【 0 0 3 8 】



【 0 0 3 9 】

(式中、 R^{25} は水素原子、アルキル基、アルキルスルホニル基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリール基若しくはベンゼンスルホニル基、又は複素環基を表す。)で示される基を表し、 n は 1 ~ 5 の整数を表す。また、 R^{18} と R^{19} 、 R^{21} と R^{22} 、及び R^{23} と R^{24} は夫々独立して、互いに隣り合う炭素と共に、シクロヘキサン環、ベンゼン環又はナフタレン環を形成していてもよい。当該シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環は、夫々独立して、置換基として、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、モルホニルメチル基又はデカヒドロナフチル基を有していてもよい。}で示されるもの、又は一般式 [10]

【 0 0 4 0 】



【 0 0 4 1 】

{ 式中、 $R^{26} \sim R^{31}$ 、 p 個の R^{32} 及び p 個の R^{33} は夫々独立して、水素原子、ア

10

20

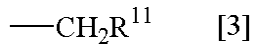
30

40

50

ルキル基、一般式 [3]

【 0 0 4 2 】



【 0 0 4 3 】

(式中、 R^{11} はヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基又はアシルオキシ基を表す。) で示される基、一般式 [4]

【 0 0 4 4 】

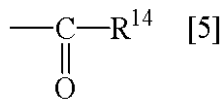


10

【 0 0 4 5 】

(式中、 R^{12} 及び R^{13} は夫々独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を表す。但し、 R^{12} 及び R^{13} が共に水素原子である場合を除く。) で示される基又は一般式 [5]

【 0 0 4 6 】

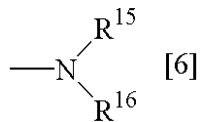


【 0 0 4 7 】

(式中、 R^{14} は、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリアル基若しくはアリアルオキシ基、又は一般式 [6]

20

【 0 0 4 8 】

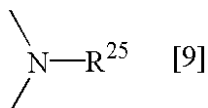


【 0 0 4 9 】

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、アルキル基を表す。) で示される基を表す。] で示される基を表し、 A_9 、 A_{10} 及び p 個の A_{11} は夫々独立して、酸素原子、硫黄原子又は一般式 [9]

30

【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

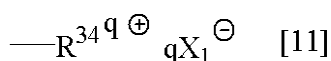
(式中、 R^{25} は水素原子、アルキル基、アルキルスルホニル基、置換基としてアルキル基を有していてもよいアリアル基若しくはベンゼンスルホニル基、又は複素環基を表す。) で示される基を表し、 p は 1 ~ 5 の整数を表す。また、 R^{26} と R^{27} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{30} と R^{31} 、及び R^{32} と R^{33} は夫々独立して、互いに隣り合う炭素と共に、シクロヘキサン環、ベンゼン環又はナフタレン環を形成していてもよい。当該シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環は、夫々独立して、置換基として、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、モルホニルメチル基又はデカヒドロナフチル基を有していてもよい。} で示されるものが挙げられる。

40

【 0 0 5 2 】

R^{2} で示されるイオン性液体由来の基としては、一般式 [11]

【 0 0 5 3 】



【 0 0 5 4 】

(式中、 R^{34q+} は q 個の第四級アンモニウムイオン又は第四級ホスホニウムイオンを

50

表し、 q 個の X_1^- はカウンターアニオンを表し、 q は 1 又は 2 を表す。) で示されるものが挙げられる。

【0055】

一般式 [1] に於いて、 T_1 で示される炭素数 1 ~ 8 のアルキレン鎖は、通常炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 の直鎖状アルキル基が挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられ、中でも、例えばメチレン基、エチレン基等が好ましい。

【0056】

一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0057】

一般式 [3] ~ [5] に於いて、 $R^{11} \sim R^{14}$ で示されるアルコキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、*sec*-ヘキシルオキシ基、*tert*-ヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0058】

一般式 [3] に於いて、 R^{11} で示されるアラルキルオキシ基としては、通常炭素数 7 ~ 11 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ナフチルメトキシ基等が挙げられる。

【0059】

一般式 [3] 及び [4] に於いて、 $R^{11} \sim R^{13}$ で示されるアシルオキシ基としては、通常炭素数 2 ~ 20 のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基、トリデカノイルオキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ペンタデカノイルオキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、ヘプタデカノイルオキシ基、オクタデカノイルオキシ基、ノナデカノイルオキシ基、イコサノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

【0060】

一般式 [5] ~ [7] に於ける $R^{14} \sim R^{17}$ 及び一般式 [9] に於ける R^{25} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0061】

10

20

30

40

50

一般式 [5] に於ける R^{14} 、一般式 [7] に於ける R^{17} 及び一般式 [9] に於ける R^{25} で示される置換基としてアルキル基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 6 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

当該置換基として挙げられるアルキル基としては、通常炭素数 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

置換基としてアルキル基を有するアリール基の好ましい具体例としては、例えばトリル基、キシリル基、クメニル基等が挙げられる。

10

【 0 0 6 4 】

一般式 [5] に於いて、 R^{14} で示される置換基としてアルキル基を有していてもよいアリールオキシ基のアリールオキシ基としては、通常炭素数 6 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

当該置換基として挙げられるアルキル基としては、通常炭素数 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

20

置換基としてアルキル基を有するアリールオキシ基の好ましい具体例としては、例えば 2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基等が挙げられ、中でも、例えば 4-メチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基等が好ましい。

【 0 0 6 7 】

一般式 [7] に於ける R^{17} 及び一般式 [9] に於ける R^{25} で示されるアルキルスルホニル基としては、スルホン酸基中の -OH 基が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されたものが挙げられ、当該アルキル基としては、上記一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、上記一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び上記一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

30

【 0 0 6 8 】

一般式 [7] に於ける R^{17} 及び一般式 [9] に於ける R^{25} で示される置換基としてアルキル基を有していてもよいベンゼンスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基中の芳香環の 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 2 個の水素原子が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されたものが挙げられ、当該アルキル基としては、上記一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、上記一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び上記一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

置換基としてアルキル基を有するベンゼンスルホニル基の好ましい具体例としては、例えばトルエンスルホニル基、キシレンスルホニル基、クメンスルホニル基等が挙げられる。

40

【 0 0 7 0 】

一般式 [7] に於ける R^{17} 及び一般式 [9] に於ける R^{25} で示される複素環基としては、例えば窒素原子、硫黄原子、酸素原子等のヘテロ原子を 1 つ以上、好ましくは 1 ~ 3 個有するものが挙げられ、単環でも多環でもよく、具体的には、例えばチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ピリジル基、チアゾリル基、フルフリル基、イミダゾリル基等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

一般式 [2] に於ける *m*、一般式 [8] に於ける *n* 及び一般式 [10] に於ける *p* は、通常 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 の整数、より好ましくは 3 である。

50

【 0 0 7 2 】

一般式 [2] に於ける R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 並びに m 個の R^9 と R^{10} 、一般式 [8] に於ける R^{18} と R^{19} 、 R^{21} と R^{22} 並びに n 個の R^{23} と R^{24} 、及び一般式 [10] に於ける R^{26} と R^{27} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{30} と R^{31} 並びに p 個の R^{32} と R^{33} は、互いに隣り合う炭素と共に、シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環を形成していてもよい。

【 0 0 7 3 】

当該シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環は、更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、モルホニルメチル基、デカヒドロナフチル基等が挙げられる。

10

【 0 0 7 4 】

これら置換基として挙げられるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、上記一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び上記一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

置換基として挙げられるアルケニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 2 ~ 6、好ましくは炭素数 2 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-メチルアリル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、1,1-ジメチル-1-プロペニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

20

【 0 0 7 6 】

置換基として挙げられるアシル基としては、通常炭素数 2 ~ 20 のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペンタデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカノイル基、オクタデカノイル基、ノナデカノイル基、イコサノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

30

【 0 0 7 7 】

置換基として挙げられるアシルオキシ基としては、通常炭素数 2 ~ 20 のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えば上記一般式 [3] 及び [4] に於ける $R^{11} \sim R^{13}$ で示されるアシルオキシ基の例示と同様のものが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

置換基として挙げられるアルコキシカルボニル基としては、カルボン酸の水素原子が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されたものが挙げられ、当該アルキル基としては、上記一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、上記一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び上記一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

40

【 0 0 7 9 】

一般式 [8] に於いて、 $R^{18} \sim R^{22}$ 、 n 個の R^{23} 及び n 個の R^{24} は、全て水素原子であるものが好ましい。

【 0 0 8 0 】

$A_5 \sim A_7$ 及び n 個の A_8 は、全て酸素原子であるものが好ましい。

50

【0081】

一般式 [1 0] に於いて、 $R^{2\ 6} \sim R^{3\ 1}$ 、 p 個の $R^{3\ 2}$ 及び p 個の $R^{3\ 3}$ は、全て水素原子であるものが好ましい。

【0082】

A_9 、 A_{10} 及び p 個の A_{11} は、全て酸素原子であるものが好ましい。

【0083】

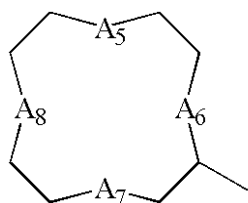
一般式 [1] に於いて、 R^1 で示されるクラウン化合物由来の基の具体例としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有する大環状ポリエーテル等のクラウン化合物に由来するものであれば特に限定されないが、例えば「クラウンエーテルとクリプタンドの化学 - Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds - 」(R.M. Izatt / J.J. Christensen 共編, 庄野利之・柳田祥三・木村恵一共訳) 第2章の表2・1「クラウン化合物類の合成」(63~107頁参照。)に記載のクラウン化合物等に由来するもの等が挙げられる。

10

【0084】

一般式 [8] で示されるクラウン化合物由来の基の好ましい具体例としては、例えば一般式 [1 2]

【0085】



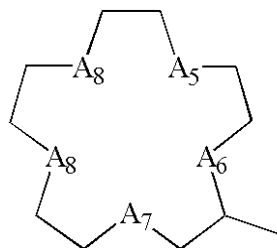
[12]

20

【0086】

(式中、 $A_5 \sim A_8$ は前記に同じ。) で示される12-クラウン-4骨格由来の基、一般式 [1 3]

【0087】



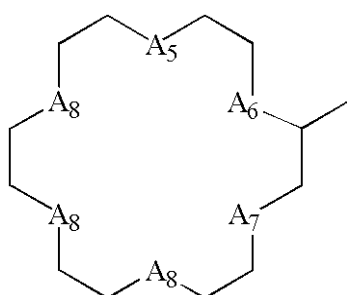
[13]

30

【0088】

(式中、 $A_5 \sim A_7$ 及び2個の A_8 は前記に同じ。) で示される15-クラウン-5骨格由来の基、一般式 [1 4]

【0089】



[14]

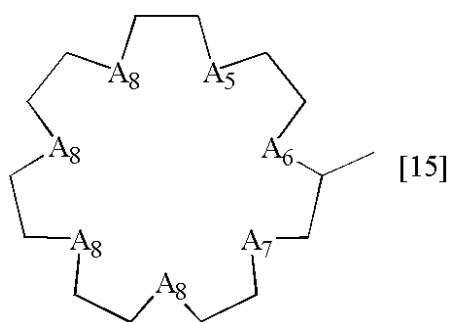
40

【0090】

(式中、 $A_5 \sim A_7$ 及び3個の A_8 は前記に同じ。) で示される18-クラウン-6骨格由来の基、一般式 [1 5]

【0091】

50

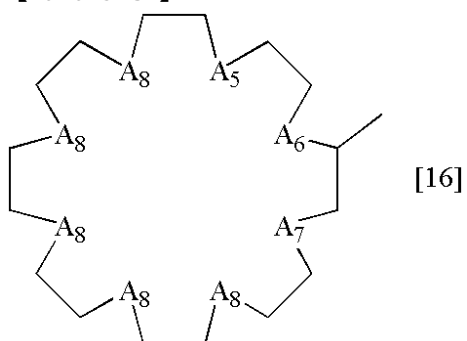


【0092】

(式中、 $A_5 \sim A_7$ 及び 4 個の A_8 は前記に同じ。) で示される 21-クラウン-7 骨格由来の基、一般式 [16]

10

【0093】

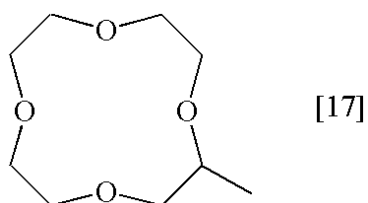


20

【0094】

(式中、 $A_5 \sim A_7$ 及び 5 個の A_8 は前記に同じ。) で示される 24-クラウン-8 骨格由来の基等が挙げられ、中でも、式 [17]

【0095】

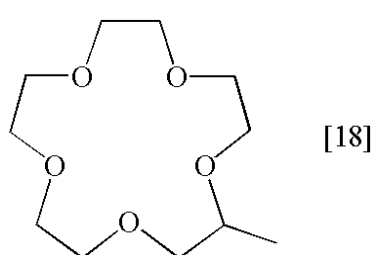


30

【0096】

で示される基 (一般式 [12] に於いて、 $A_5 \sim A_8$ が酸素原子であるものに相当。)、式 [18]

【0097】

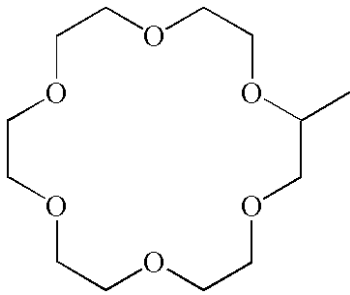


40

【0098】

で示される基 (一般式 [13] に於いて、 $A_5 \sim A_7$ 及び 2 個の A_8 が酸素原子であるものに相当。)、式 [19]

【0099】



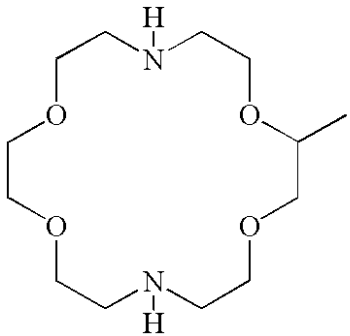
[19]

【0100】

で示される基（一般式 [1 4] に於いて、 $A_5 \sim A_7$ 及び 3 個の A_8 が酸素原子であるものに相当。）、式 [2 0]

10

【0101】



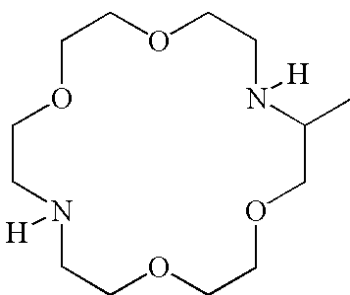
[20]

20

【0102】

（一般式 [1 4] に於いて、 A_5 及び 1 個の A_8 が窒素原子であり、 A_6 、 A_7 及び 2 個の A_8 が酸素原子であるものに相当。）、式 [2 1]

【0103】



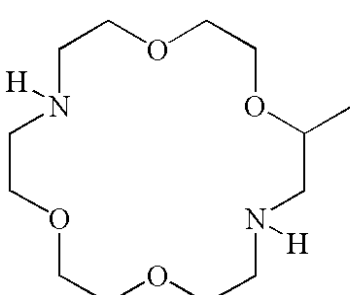
[21]

30

【0104】

（一般式 [1 4] に於いて、 A_6 及び 1 個の A_8 が窒素原子であり、 A_5 、 A_7 及び 2 個の A_8 が酸素原子であるものに相当。）、式 [2 2]

【0105】



[22]

40

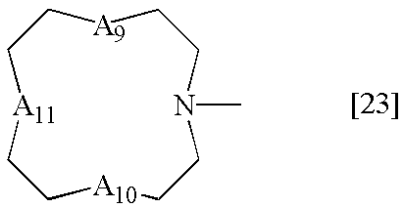
【0106】

（一般式 [1 4] に於いて、 A_7 及び 1 個の A_8 が窒素原子であり、 A_5 、 A_6 及び 2 個の A_8 が酸素原子であるものに相当。）等が好ましく、就中、式 [1 9] で示される基がより好ましい。

【0107】

50

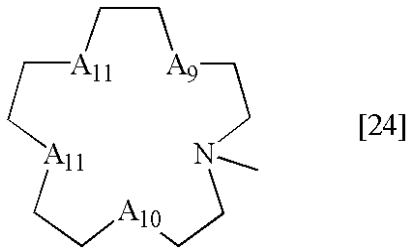
一般式 [1 0] で示されるクラウン化合物由来の基の好ましい具体例としては、例えば一般式 [2 3]



【 0 1 0 8 】

(式中、 $A_9 \sim A_{11}$ は前記に同じ。) で示されるアザ-12-クラウン-4骨格由来の基、一般式 [2 4]

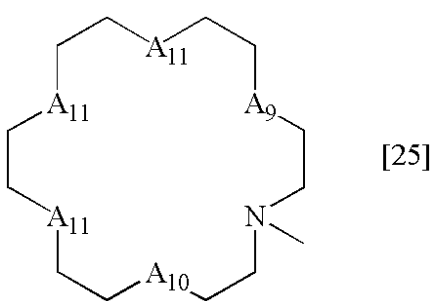
【 0 1 0 9 】



【 0 1 1 0 】

(式中、 A_9 、 A_{10} 及び 2 個の A_{11} は前記に同じ。) で示されるアザ-15-クラウン-5骨格由来の基、一般式 [2 5]

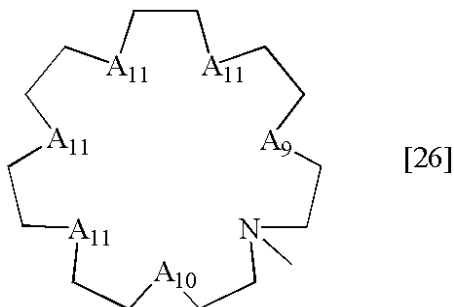
【 0 1 1 1 】



【 0 1 1 2 】

(式中、 A_9 、 A_{10} 及び 3 個の A_{11} は前記に同じ。) で示されるアザ-18-クラウン-6骨格由来の基、一般式 [2 6]

【 0 1 1 3 】



【 0 1 1 4 】

(式中、 A_9 、 A_{10} 及び 4 個の A_{11} は前記に同じ。) で示されるアザ-21-クラウン-7骨格由来の基、一般式 [2 7]

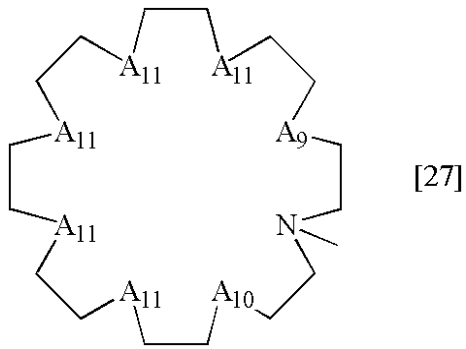
【 0 1 1 5 】

10

20

30

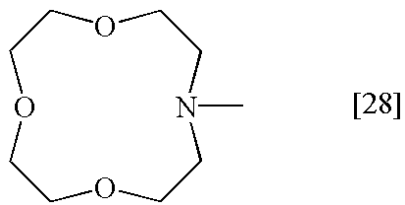
40



【0116】

(式中、 A_9 、 A_{10} 及び5個の A_{11} は前記に同じ。)で示されるアザ-24-クラウン-8骨格由来の基等が挙げられ、中でも、式[28]

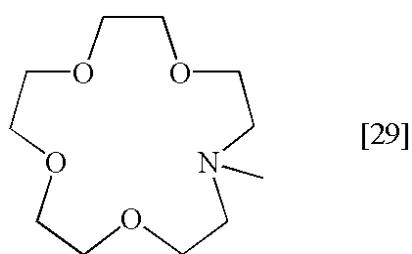
【0117】



【0118】

で示される基(一般式[23]に於いて、 $A_9 \sim A_{11}$ が酸素原子であるものに相当。)、式[29]

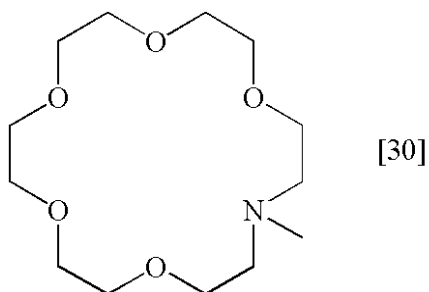
【0119】



【0120】

で示される基(一般式[24]に於いて、 A_9 、 A_{10} 及び2個の A_{11} が酸素原子であるものに相当。)、式[30]

【0121】



【0122】

で示される基(一般式[25]に於いて、 A_9 、 A_{10} 及び3個の A_{11} が酸素原子であるものに相当。)等が好ましく、就中、式[30]で示される基がより好ましい。

【0123】

一般式[11]に於いて、 R^{34q+} で示される q 価の第四級アンモニウムイオンとしては、例えば一般式[31]

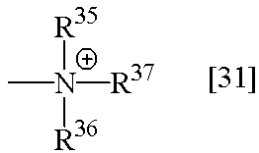
【0124】

10

20

30

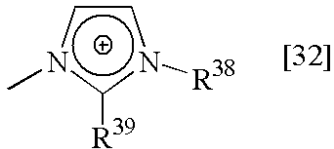
40



【0125】

(式中、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{37}$ は夫々独立して水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。但し、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{37}$ が共に水素原子である場合を除く。) で示される基、一般式 [32]

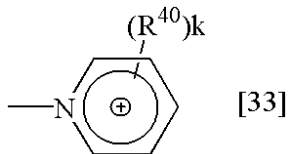
【0126】



【0127】

(式中、 R^{38} はアルキル基又はアラルキル基を表し、 R^{39} は水素原子又はアルキル基を表す。) で示される基、一般式 [33]

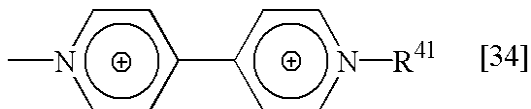
【0128】



【0129】

(式中、 k 個の R^{40} は夫々独立して、アルキル基を表し、 k は 1 ~ 5 の整数を表す。) で示される基等の 1 個の第四級アンモニウムイオン、例えば一般式 [34]

【0130】



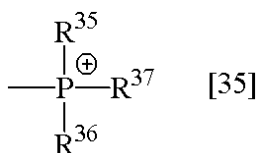
【0131】

(式中、 R^{41} はアルキル基を表す。) で示される基等の 2 個の第四級アンモニウムイオンが挙げられる。

【0132】

R^{34q+} で示される q 個の第四級ホスホニウムイオンとしては、例えば一般式 [35]

【0133】



【0134】

(式中、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{37}$ は前記に同じ。) で示される基等の 1 個の第四級ホスホニウムイオン等が挙げられる。

【0135】

一般式 [31] ~ [35] に於いて、 $\text{R}^{35} \sim \text{R}^{41}$ で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロプロピル基、シクロ

10

20

30

40

50

ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0136】

一般式 [3 1]、[3 2] 及び [3 5] に於いて、 $R^{35} \sim R^{38}$ で示されるアラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 11 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0137】

一般式 [3 1] 及び [3 5] に於いて、 $R^{35} \sim R^{37}$ で示されるアルケニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 2 ~ 20 のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-メチルアリル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、1,1-ジメチル-1-プロペニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネリル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、9-オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

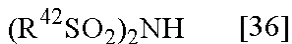
【0138】

一般式 [3 3] に於いて、k は、通常 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 2 の整数である。

【0139】

一般式 [1 1] に於いて、 X_1^- で示されるカウンターアニオンとしては、ハロゲン原子、又はヘキサフルオロリン酸、(HPF_6)、テトラクロロアルミン酸($HA1Cl_4$)、一般式 [3 6]

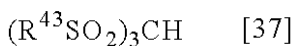
【0140】



【0141】

(式中、 R^{42} はハロアルキル基を表す。) で示されるイミド酸、一般式 [3 7]

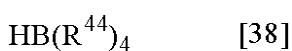
【0142】



【0143】

(式中、 R^{43} はハロアルキル基を表す。) で示される炭素酸、一般式 [3 8]

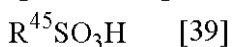
【0144】



【0145】

(式中、 R^{44} はフッ素原子、置換基としてハロアルキル基を有していてもよいフェニル基又はシアノ基を表す。) で示されるホウ酸、一般式 [3 9]

【0146】



【0147】

(式中、 R^{45} はアルキル基、ハロアルキル基、又は置換基としてアルキル基若しくはハロゲン原子を有していてもよいフェニル基を表す。) で示されるスルホン酸若しくは一般式 [4 0]

【0148】

10

20

30

40

R⁴⁶COOH [40]

【0149】

(式中、R⁴⁶はアルキル基、ハロアルキル基、又は置換基としてアルキル基若しくはハロゲン原子を有していてもよいフェニル基を表す。)で示されるカルボン酸に由来するものが挙げられる。

【0150】

X₁で示されるカウンターアニオンとして挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0151】

一般式[36]、[37]、[39]及び[40]に於いて、R⁴²、R⁴³、R⁴⁵及びR⁴⁶で示されるハロアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。)で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、トリフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基、トリフルオロペンチル基、ウンデカフルオロペンチル基、ウンデカクロロペンチル基、ウンデカブロモペンチル基、ウンデカヨードペンチル基、トリフルオロヘキシル基、トリデカフルオロヘキシル基、トリデカクロロヘキシル基、トリデカブロモヘキシル基、トリデカヨードヘキシル基、トリフルオロヘプチル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ペンタデカクロロヘプチル基、ペンタデカブロモヘプチル基、ペンタデカヨードヘプチル基、トリフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ヘプタデカクロロオクチル基、ヘプタデカブロモオクチル基、ヘプタデカヨードオクチル基、トリフルオロノニル基、ノナデカフルオロノニル基、ノナデカクロロノニル基、ノナデカブロモノニル基、ノナデカヨードノニル基、トリフルオロデシル基、パーフルオロデシル基、パークロロデシル基、パーブロモデシル基、パーヨードデシル基、パーフルオロウンデシル基、パークロロウンデシル基、パーブロモウンデシル基、パーヨードウンデシル基、パーフルオロドデシル基、パークロロドデシル基、パーブロモドデシル基、パーヨードドデシル基、パーフルオロトリデシル基、パークロロトリデシル基、パーブロモトリデシル基、パーヨードトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パークロロテトラデシル基、パーブロモテトラデシル基、パーヨードテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パークロロペンタデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーヨードペンタデシル基、パーフルオロヘキサデシル基、パークロロヘキサデシル基、パーブロモヘキサデシル基、パーヨードヘキサデシル基、パーフルオロヘプタデシル基、パークロロヘプタデシル基、パーブロモヘプタデシル基、パーヨードヘプタデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パークロロオクタデシル基、パーブロモオクタデシル基、パーヨードオクタデシル基、パーフルオロノナデシル基、パークロロノナデシル基、パーブロモノナデシル基、パーヨードノナデシル基、パーフルオロイコシル基、パークロロイコシル基、パーブロモイコシル基、パーヨードイコシル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パークロロシクロヘキシル基、パーブロモシクロヘキシル基、パーヨードシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0152】

一般式[38]に於いて、R⁴⁴で示される置換基としてハロアルキル基を有していてもよいフェニル基としては、例えばフェニル基、フェニル基の1~5個、好ましくは1~3の水素原子がハロアルキル基で置換されたものが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 3 】

これら置換基として挙げられるハロアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えば上記一般式 [3 6]、[3 7]、[3 9] 及び [4 0] に於ける $R^{4 2}$ 、 $R^{4 3}$ 、 $R^{4 5}$ 及び $R^{4 6}$ で示されるハロアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 4 】

一般式 [3 9] 及び [4 0] に於いて、 $R^{4 5}$ 及び $R^{4 6}$ で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記一般式 [2] に於ける $R^3 \sim R^{10}$ 、上記一般式 [8] に於ける $R^{18} \sim R^{24}$ 及び上記一般式 [10] に於ける $R^{26} \sim R^{33}$ で示されるアルキル基の例示と同様のもの、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、*n*-ウンデシル基、イソウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、*sec*-ドデシル基、*tert*-ドデシル基、ネオドデシル基、*n*-トリデシル基、イソトリデシル基、*sec*-トリデシル基、*tert*-トリデシル基、ネオトリデシル基、*n*-テトラデシル基、イソテトラデシル基、*sec*-テトラデシル基、*tert*-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、*sec*-ペンタデシル基、*tert*-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、*sec*-ヘキサデシル基、*tert*-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、*sec*-ヘプタデシル基、*tert*-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、イソオクタデシル基、*sec*-オクタデシル基、*tert*-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、*n*-ノナデシル基、イソノナデシル基、*sec*-ノナデシル基、*tert*-ノナデシル基、ネオノナデシル基、*n*-イコシル基、イソイコシル基、*sec*-イコシル基、*tert*-イコシル基、ネオイコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

一般式 [3 9] 及び [4 0] に於いて、 $R^{4 5}$ 及び $R^{4 6}$ で示される置換基としてアルキル基若しくはハロゲン原子を有していてもよいフェニル基としては、例えばフェニル基、フェニル基の 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個の水素原子がアルキル基又はハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。

【 0 1 5 6 】

これら置換基として挙げられるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記一般式 [3 9] 及び [4 0] に於いて、 $R^{4 5}$ 及び $R^{4 6}$ で示されるアルキル基の例示と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 7 】

これら置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【 0 1 5 8 】

一般式 [1 1] で示される $R^{3 4 9 +}$ で示されるイオン性液体由来の基としては、中でも、例えば一般式 [3 2] で示されるイミダゾリウムカチオン由来の基、一般式 [3 3] で示されるピリジニウムカチオン由来の基等が好ましく、就中、一般式 [3 2] で示されるイミダゾリウムカチオン由来の基がより好ましい。

【 0 1 5 9 】

一般式 [3 1] で示される第四級アンモニウムカチオン由来の基の好ましい具体例とし

10

20

30

40

50

ては、例えばトリエチルアンモニウムイオン、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン、トリ-n-ペンチルアンモニウムイオン、トリ-n-ヘキシルアンモニウムイオン、トリ-n-ヘプチルアンモニウムイオン、トリ-n-オクチルアンモニウムイオン、トリ-n-ノニルアンモニウムイオン、トリ-n-デシルアンモニウムイオン、トリ-n-ウンデシルアンモニウムイオン、トリラウリル(ドデシル)アンモニウムイオン、トリ-n-トリデシルアンモニウムイオン、トリミリスチル(テトラデシル)アンモニウムイオン、トリ-n-ペンタデシルアンモニウムイオン、トリセチルアンモニウムイオン、トリ-n-ヘプタデシルアンモニウムイオン、ジオクタデシルメチルアンモニウムイオン、ジデシルメチルアンモニウムイオン、ジノニルメチルアンモニウムイオン、ジオクチルエチルアンモニウムイオン、ジヘプチルペンチルアンモニウムイオン、ジヘプチルプロピルアンモニウムイオン、ジヘプチルメチルアンモニウムイオン、ジヘキシルブチルアンモニウムイオン、ジヘキシルエチルアンモニウムイオン、ノニルジペンチルアンモニウムイオン、ヘキシルジペンチルアンモニウムイオン、ジペンチルブチルアンモニウムイオン、ジペンチルメチルアンモニウムイオン、オクチルジブチルアンモニウムイオン、ヘキシルジブチルアンモニウムイオン、トリデシルジプロピルアンモニウムイオン、ウンデシルジプロピルアンモニウムイオン、ヘプチルジプロピルアンモニウムイオン、ヘキシルジプロピルアンモニウムイオン、ジプロピルメチルアンモニウムイオン、テトラデシルジエチルアンモニウムイオン、オクチルジエチルアンモニウムイオン、オクタデシルジメチルアンモニウムイオン、ヘプタデシルジメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルジメチルアンモニウムイオン、ドデシルジメチルアンモニウムイオン、デシルジメチルアンモニウムイオン、ノニルジメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキシルジメチルアンモニウムイオン、エチルジメチルアンモニウムイオン、ウンデシルブチルプロピルアンモニウムイオン、ウンデシルブチルエチルアンモニウムイオン、ウンデシルプロピルエチルアンモニウムイオン、ノニルオクチルエチルアンモニウムイオン、ノニルオクチルメチルアンモニウムイオン、ノニルヘキシルブチルアンモニウムイオン、ノニルヘキシルメチルアンモニウムイオン、ノニルペンチルメチルアンモニウムイオン、ノニルブチルメチルアンモニウムイオン、オクチルヘキシルペンチルアンモニウムイオン、オクチルヘキシルプロピルアンモニウムイオン、オクチルヘキシルメチルアンモニウムイオン、オクチルペンチルブチルアンモニウムイオン、オクチルペンチルプロピルアンモニウムイオン、オクチルペンチルメチルアンモニウムイオン、オクチルブチルプロピルアンモニウムイオン、オクチルエチルメチルアンモニウムイオン、ヘプチルペンチルメチルアンモニウムイオン、ヘキシルペンチルブチルアンモニウムイオン、ヘキシルペンチルメチルアンモニウムイオン、ヘキシルブチルメチルアンモニウムイオン、ペンチルブチルプロピルアンモニウムイオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン由来の基、例えばジオレイル(9-オクタデセニル)メチルアンモニウムイオン等のジアルケニルアルキルアンモニウムカチオン由来の基、例えばベンジルジメチルアンモニウムイオン、ベンジルジエチルアンモニウムイオン、ベンジルジプロピルアンモニウムイオン、ベンジルジ-n-プロピルアンモニウムイオン等のアラルキルジアルキルアンモニウムカチオン由来の基等の第四級アンモニウムカチオン由来の基が挙げられる。

【0160】

一般式[32]で示される基の好ましい具体例としては、例えば3-メチルイミダゾリウムイオン、3-エチルイミダゾリウムイオン、3-ブチルイミダゾリウムイオン、3-ペンチルイミダゾリウムイオン、3-ヘキシルイミダゾリウムイオン、3-オクチルイミダゾリウムイオン、3-デシルイミダゾリウムイオン、3-ドデシルイミダゾリウムイオン、3-テトラデシルイミダゾリウムイオン、3-ヘキサデシルイミダゾリウムイオン、3-オクタデシルイミダゾリウムイオン等のアルキル置換イミダゾリウムカチオン由来の基、例えば3-ベンジルイミダゾリウムイオン、3-フェニルプロピルイミダゾリウムイオン等のアラルキル置換イミダゾリウムカチオン由来の基、例えば2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、2-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、2-メチル-3-ブチルイミダゾリウムイオン、2-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、2-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムイオン、2-メチル-3-

10

20

30

40

50

ヘキサデシルイミダゾリウムイオン等のアルキル 2 置換イミダゾリウムカチオン由来の基が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

一般式 [3 3] で示される基の好ましい具体例としては、例えばピリジニウムイオン、3-メチルピリジニウムイオン、3-エチルピリジニウムイオン、4-メチルピリジニウムイオン、4-エチルピリジニウムイオン、3,4-ジメチルピリジニウムイオン、3,5-ジメチルピリジニウムイオン等のピリジニウムカチオン由来の基が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

一般式 [3 4] で示される基の好ましい具体例としては、例えばN-メチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-エチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-プロピル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ブチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ペンチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ヘプチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-オクチル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ノニル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-デシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ウンデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ドデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-トリデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-テトラデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ペンタデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ヘプタデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-オクタデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-ノナデシル-4,4'-ビピリジニウムイオン、N-イコシル-4,4'-ビピリジニウムイオン等のN-アルキル-4,4'-ビピリジニウムカチオン由来の基、例えばN-ベンジル-4,4'-ビピリジニウムイオン等のN-アラルキル-4,4'-ビピリジニウムカチオン由来の基等の4,4'-ビピリジニウムカチオン由来の基が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

一般式 [3 5] で示される基の好ましい具体例としては、例えばトリメチルホスホニウムイオン、トリエチルホスホニウムイオン、トリプロピルホスホニウムイオン、トリブチルホスホニウムイオン、トリペンチルホスホニウムイオン、トリヘキシルホスホニウムイオン、トリヘプチルホスホニウムイオン、トリオクチルホスホニウムイオン、トリノニルホスホニウムイオン、トリデシルホスホニウムイオン、トリウンデシルホスホニウムイオン、トリドデシルホスホニウムイオン、トリ(トリデシル)ホスホニウムイオン、トリ(テトラデシル)ホスホニウムイオン、トリ(ヘキサデシル)ホスホニウムイオン、トリ(ヘプタデシル)ホスホニウムイオン、トリ(オクタデシル)ホスホニウムイオン、トリ(ノナデシル)ホスホニウムイオン、トリイコシルホスホニウムイオン、ジヘキシルメチルホスホニウムイオン等のトリアルキルホスホニウムカチオン由来の基、例えばジオレイル(9-オクタデセニル)メチルホスホニウムイオン等のジアルケニルアルキルホスホニウムカチオン由来の基、例えばベンジルジメチルホスホニウムイオン、ベンジルジエチルホスホニウムイオン、ベンジルジプロピルホスホニウムイオン等のアラルキルジアルキルホスホニウムカチオン由来の基等の第四級ホスホニウムカチオン由来の基が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

一般式 [3 6] で示されるイミド酸の好ましい具体例としては、例えばビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、ビス(ヘプタフルオロプロピルスルホニル)イミド酸、ビス(ノナフルオロブチルスルホニル)イミド酸、ビス(パーフルオロペンチルスルホニル)イミド酸、ビス(パーフルオロヘキシルスルホニル)イミド酸、ビス(パーフルオロヘプチルスルホニル)イミド酸、ビス(パーフルオロオクチルスルホニル)イミド酸、ビス(トリクロロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタクロロエチルスルホニル)イミド酸、ビス(ヘプタクロロプロピルスルホニル)イミド酸、ビス(ノナクロロブチルスルホニル)イミド酸、ビス(パークロロペンチルスルホニル)イミド酸、ビス(パークロロヘキシルスルホニル)イミド酸、ビス(パークロロヘプチルスルホニル)イミド酸、ビス(パークロロオクチルスルホニル)イミド酸、ビス(トリプロモメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタプロモエチルスルホニル)イミド酸、ビス(ヘプタプロモプロピルスルホニル)イミド酸、ビス(ノナプロモブチルスルホニル)イミド酸、ビス(パープロモペンチルスルホニル)イミド酸

10

20

30

40

50

、ビス(パーブプロモヘキシルスルホニル)イミド酸、ビス(パーブプロモヘプチルスルホニル)イミド酸、ビス(パーブプロモオクチルスルホニル)イミド酸等が挙げられ、中でも、例えばビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(パーフルオロオクチルスルホニル)イミド酸等が好ましい。

【0165】

一般式[37]で示される炭素酸の好ましい具体例としては、例えばトリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸、トリス(ペンタフルオロエチルスルホニル)炭素酸、トリス(ノナフルオロプロピルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロブチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロペンチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロヘキシルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロヘプチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロオクチルスルホニル)炭素酸、トリス(トリクロロメチルスルホニル)炭素酸、トリス(ペンタクロロエチルスルホニル)炭素酸、トリス(ノナクロロプロピルスルホニル)炭素酸、トリス(パークロロブチルスルホニル)炭素酸、トリス(パークロロペンチルスルホニル)炭素酸、トリス(パークロロヘキシルスルホニル)炭素酸、トリス(パークロロヘプチルスルホニル)炭素酸、トリス(パークロロオクチルスルホニル)炭素酸、トリス(トリブプロモメチルスルホニル)炭素酸、トリス(ペンタブプロモエチルスルホニル)炭素酸、トリス(ノナブプロモプロピルスルホニル)炭素酸、トリス(パーブプロモブチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーブプロモペンチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーブプロモヘキシルスルホニル)炭素酸、トリス(パーブプロモヘプチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーブプロモオクチルスルホニル)炭素酸等が挙げられ、中でも、例えばトリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸、トリス(ペンタフルオロエチルスルホニル)炭素酸、トリス(パーフルオロオクチルスルホニル)炭素酸等が好ましい。

【0166】

一般式[38]で示されるホウ酸の好ましい具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラクロロホウ酸、テトラブプロモホウ酸、テトラヨードホウ酸、テトラシアノホウ酸、テトラフェニルホウ酸、テトラキス{ビス(トリフェニルメチル)フェニル}ホウ酸等が挙げられ、中でも、例えばテトラフルオロホウ酸が好ましい。

【0167】

一般式[39]で示されるスルホン酸の好ましい具体例としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等のアルキルスルホン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ペンタクロロエタンスルホン酸、ヘプタクロロプロパンスルホン酸、ノナクロロブタンスルホン酸、パークロロペンタンスルホン酸、パークロロヘキサンスルホン酸、パークロロヘプタンスルホン酸、パークロロオクタンスルホン酸、トリブプロモメタンスルホン酸、ペンタブプロモエタンスルホン酸、ヘプタブプロモプロパンスルホン酸、ノナブプロモブタンスルホン酸、パーブプロモペンタンスルホン酸、パーブプロモヘキサンスルホン酸、パーブプロモヘプタンスルホン酸、パーブプロモオクタンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸等のアリアルスルホン酸、例えばp-トルエンスルホン酸(トシル酸)等のアルキル置換ベンゼンスルホン酸等が挙げられ、中でも、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸等が好ましい。

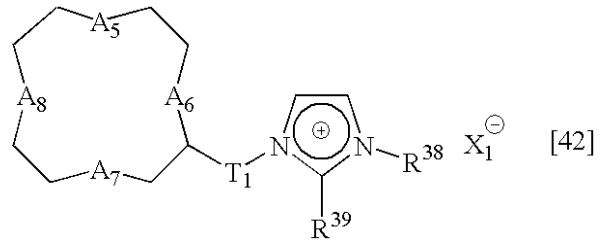
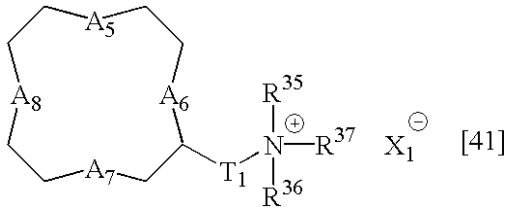
【0168】

一般式[40]で示されるカルボン酸の好ましい具体例としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等のアルキルカルボン酸、例えばパーフルオロ酢酸、パーフルオロプロピオン酸、パーフルオロブタン酸、パーフルオロオクタン酸、クロロ酢酸、パークロロ酢酸、パークロロプロピオン酸、パークロロブタン酸、パークロロオクタン酸、パーブプロモ酢酸、パーブプロモプロピオン酸、パーブプロモブタン酸、パーブプロモオクタン酸等のハロゲン置換アルキルカルボン酸等が挙げられる。

【 0 1 6 9 】

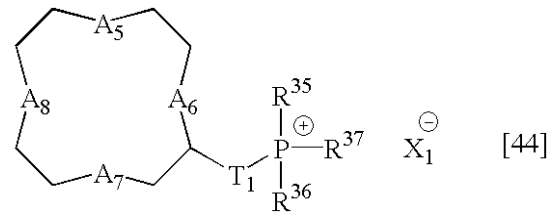
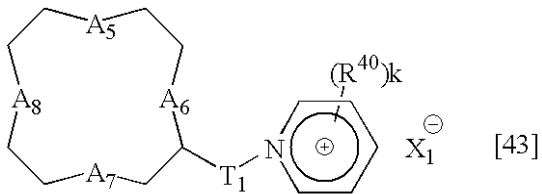
一般式 [1] で示されるイオン性液体担持クラウン化合物としては、例えば下記一般式 [4 1] ~ [9 0] で示されるもの等が挙げられる。

【 0 1 7 0 】

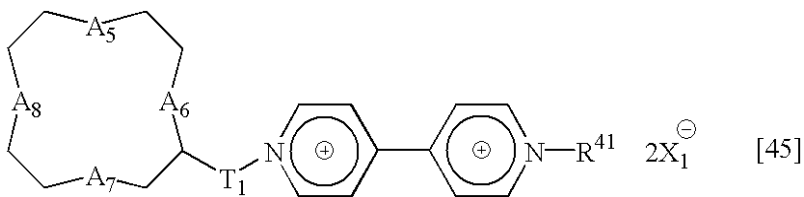


10

【 0 1 7 1 】

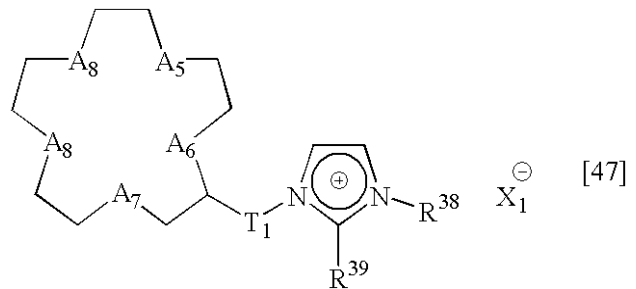
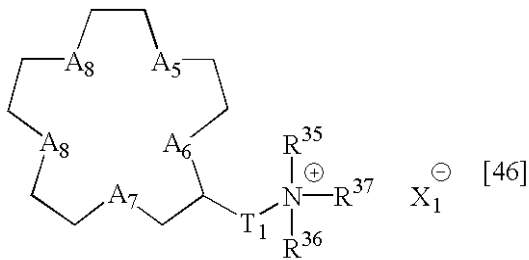


【 0 1 7 2 】



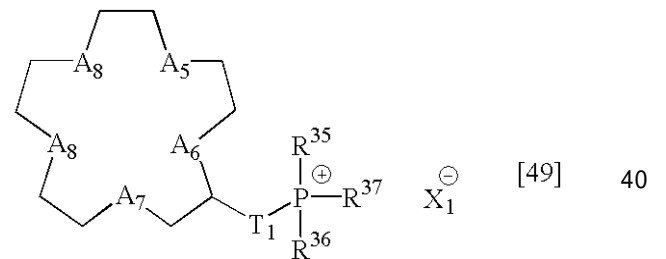
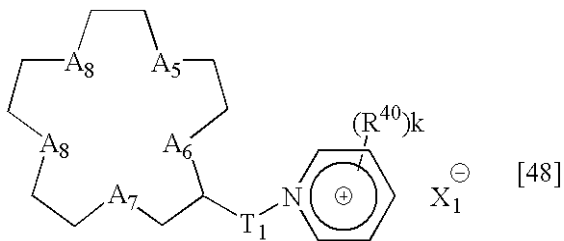
20

【 0 1 7 3 】



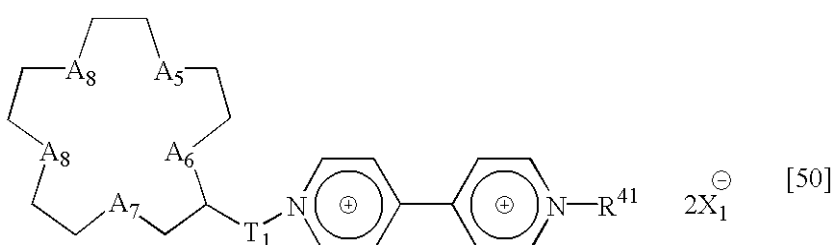
30

【 0 1 7 4 】



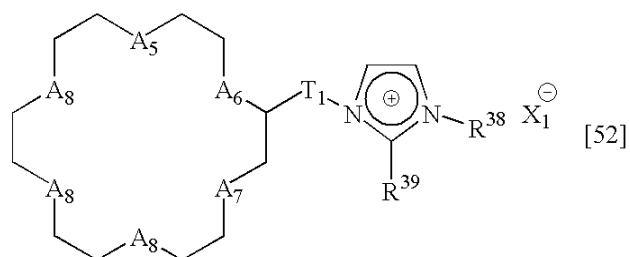
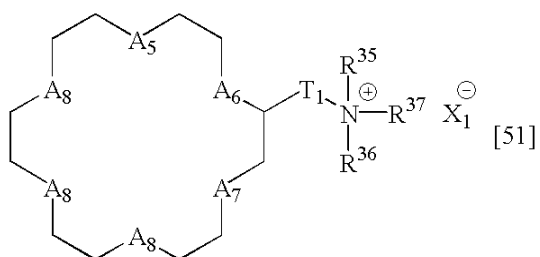
40

【 0 1 7 5 】

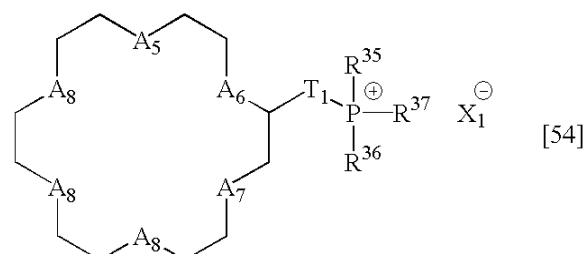
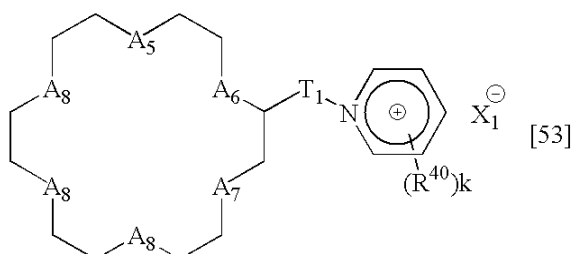


50

【 0 1 7 6 】

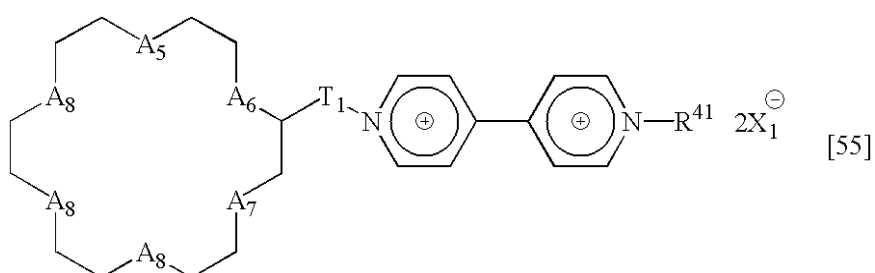


【 0 1 7 7 】



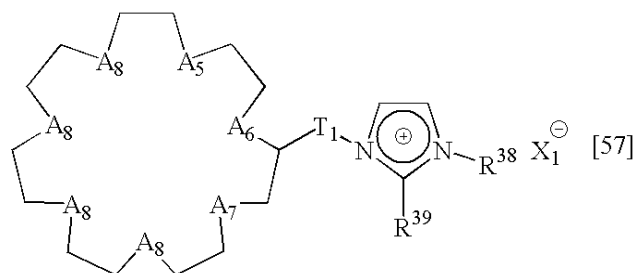
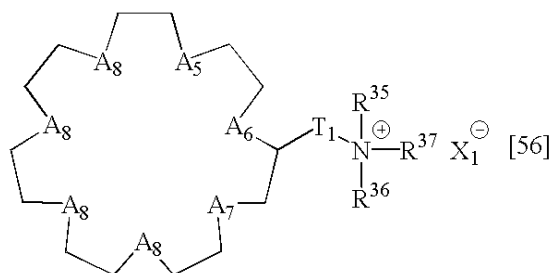
10

【 0 1 7 8 】



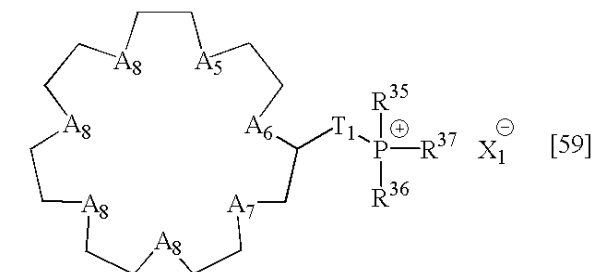
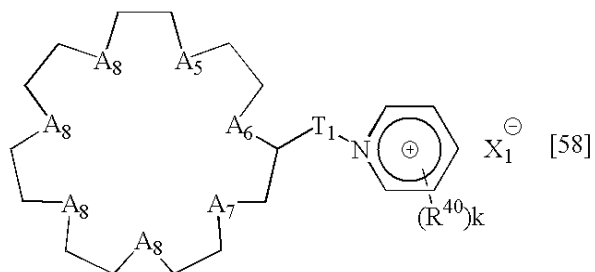
20

【 0 1 7 9 】



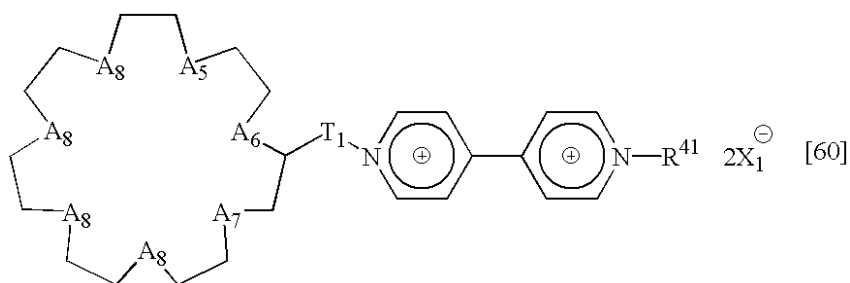
30

【 0 1 8 0 】

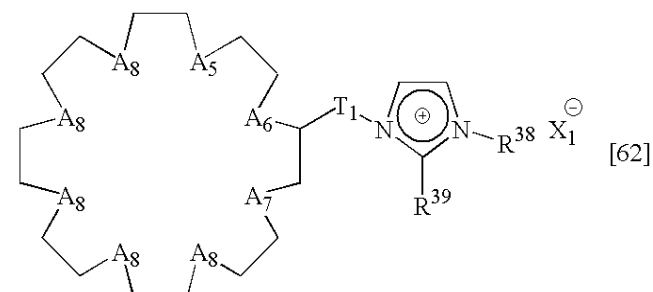
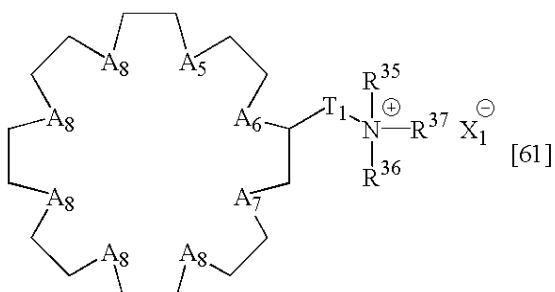


40

【 0 1 8 1 】

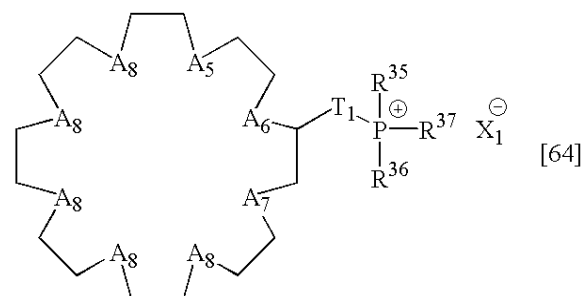
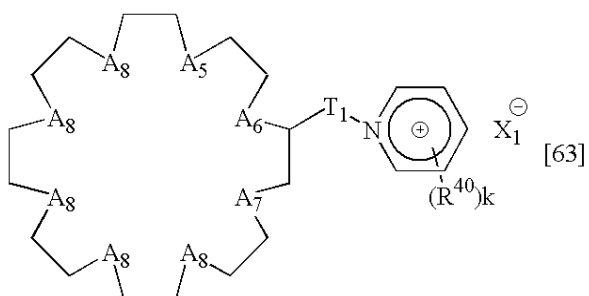


【 0 1 8 2 】



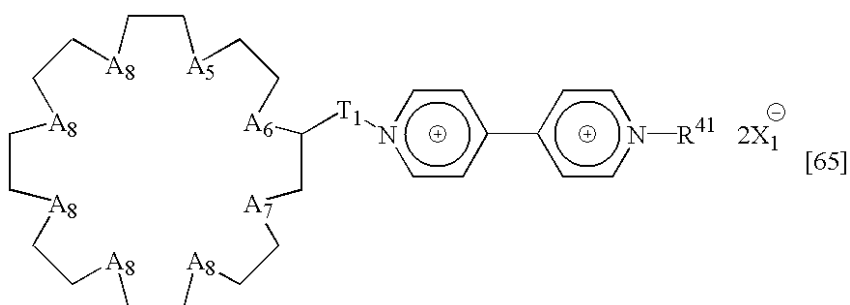
10

【 0 1 8 3 】



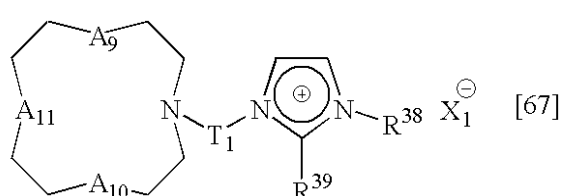
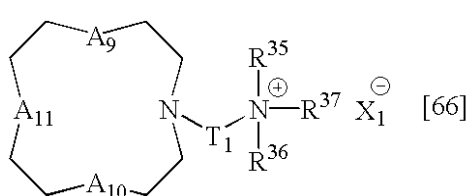
20

【 0 1 8 4 】



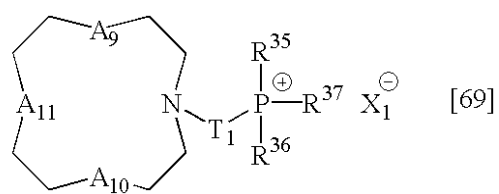
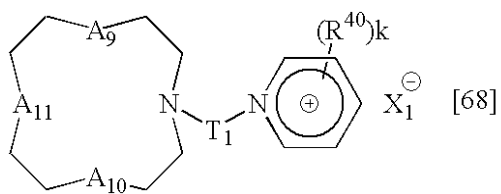
30

【 0 1 8 5 】

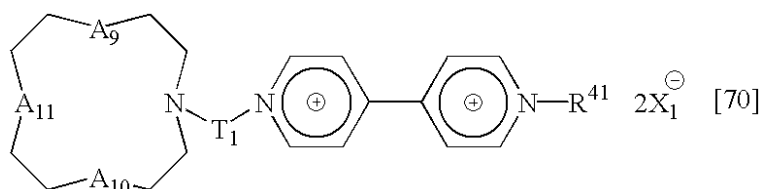


40

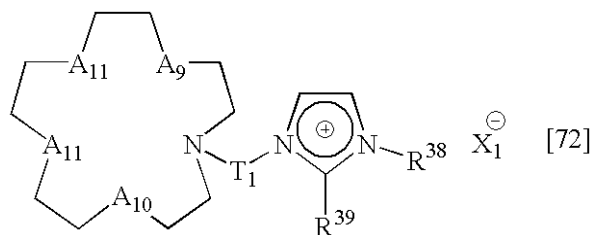
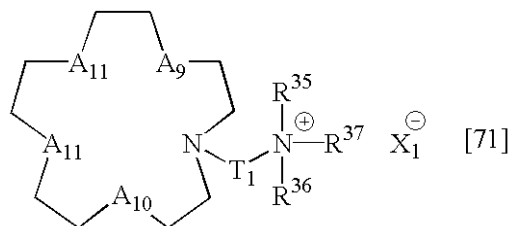
【 0 1 8 6 】



【 0 1 8 7 】

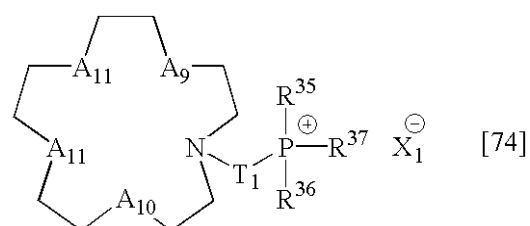
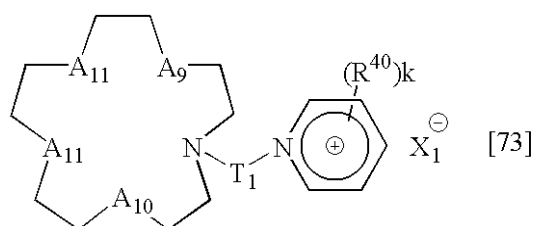


【 0 1 8 8 】



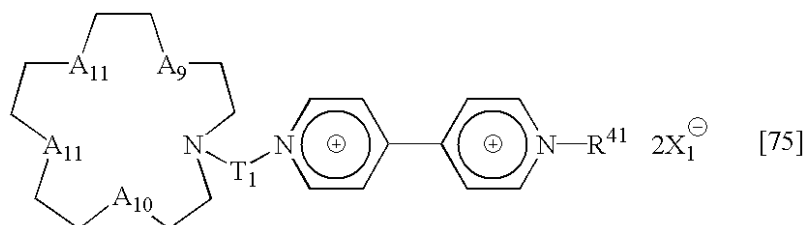
10

【 0 1 8 9 】

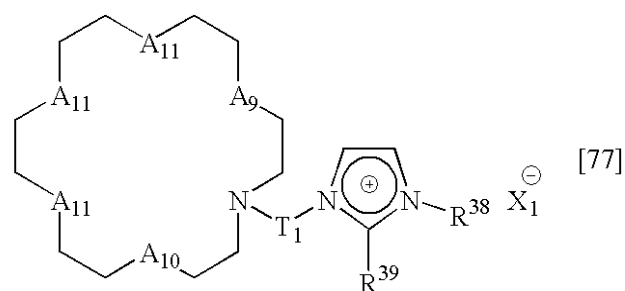
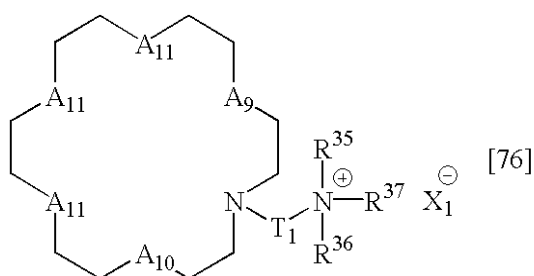


20

【 0 1 9 0 】

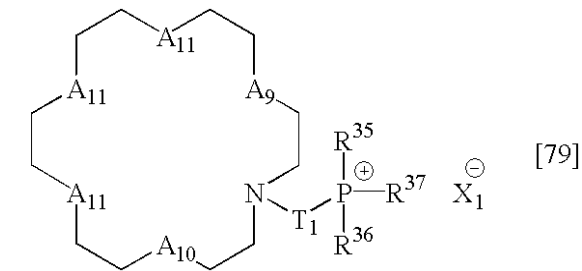
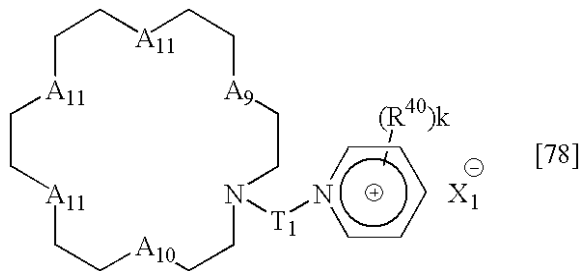


【 0 1 9 1 】



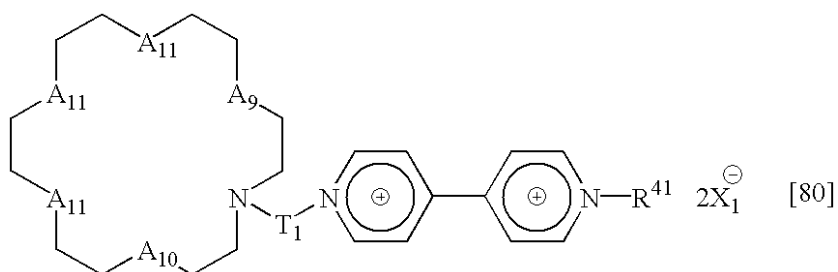
30

【 0 1 9 2 】

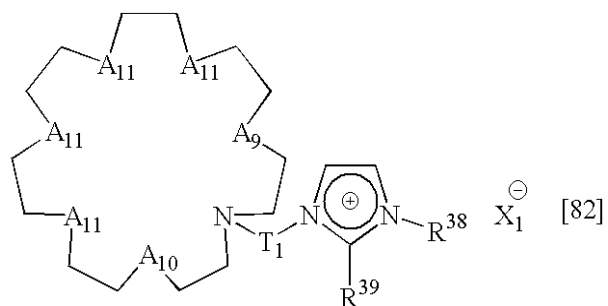
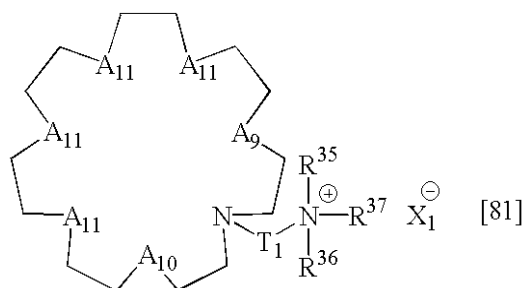


40

【 0 1 9 3 】

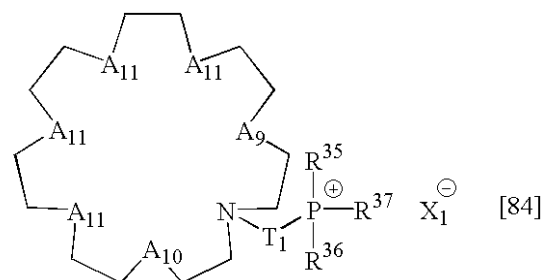
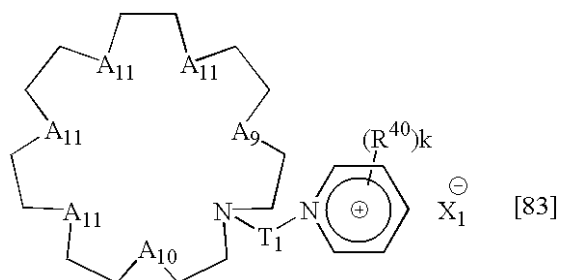


【 0 1 9 4 】



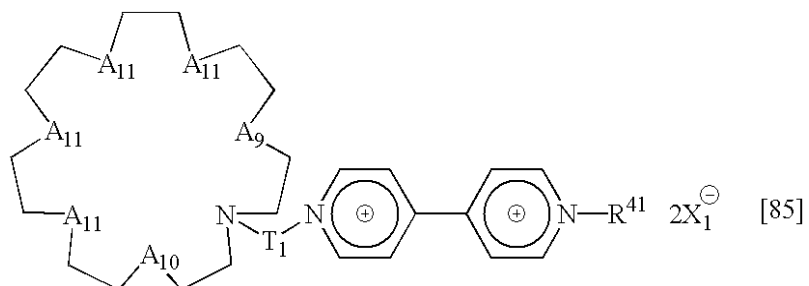
10

【 0 1 9 5 】



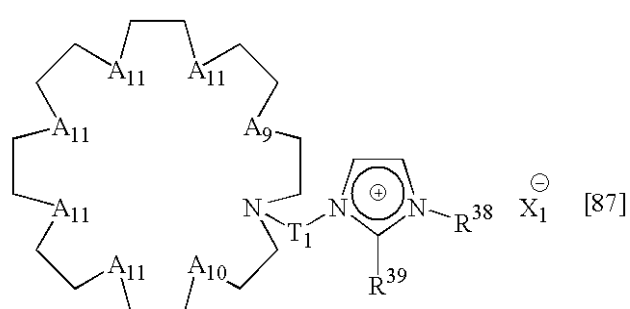
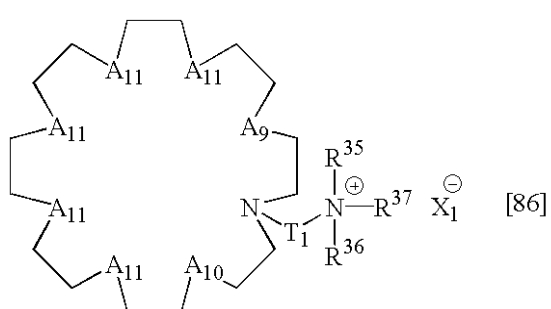
20

【 0 1 9 6 】



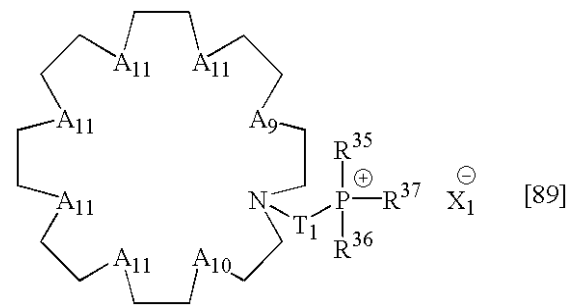
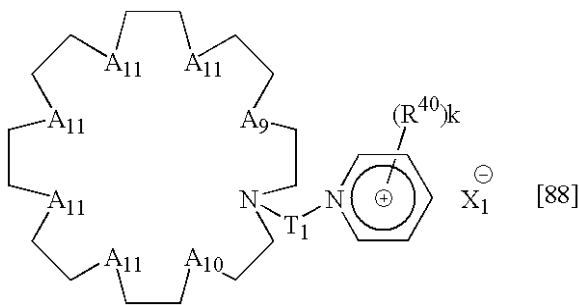
30

【 0 1 9 7 】

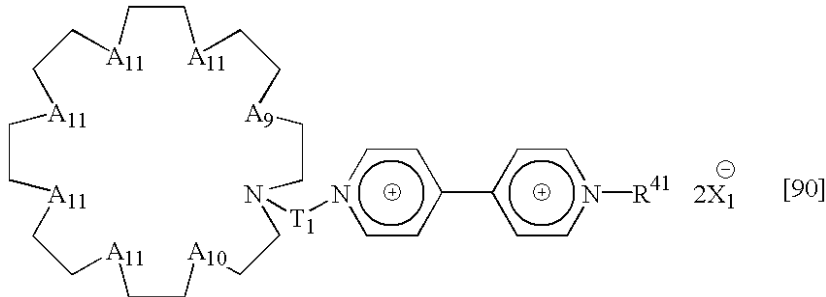


40

【 0 1 9 8 】



【 0 1 9 9 】



【 0 2 0 0 】

(式中、 $R^{35} \sim R^{41}$ 、 T_1 、 $A_5 \sim A_7$ 、1～5個の A_8 、 A_9 、 A_{10} 、1～5個の A_{11} 、 X_1 及び k は前記に同じ。)

これらイオン性液体担持クラウン化合物の中でも、一般式[42]、[47]、[52]、[53]、[67]、[72]、[77]及び[82]で示されるもの(特に、 $A_5 \sim A_8$ 及び $A_9 \sim A_{11}$ が酸素原子であるものが好ましい。)が好ましく、就中、一般式[52]で示されるもの(特に、 $A_5 \sim A_8$ が酸素原子であるものが好ましい。)がより好ましい。

【 0 2 0 1 】

一般式[1]で示されるイオン性液体担持クラウン化合物の好ましい具体例としては、例えば1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム プロマイド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム プロマイド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム プロマイド、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩、1-(1-アザ-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム プロマイ

10

20

30

40

50

ド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム ブロマイド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(1-アザ-メチル-18-クラウン-6)-3-ブチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ブロマイド、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヨージド、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラフルオロホウ酸塩、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸塩、1-(1-アザ-メチル-15-クラウン-5)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム テトラクロロアルミン酸塩等が挙げられる。

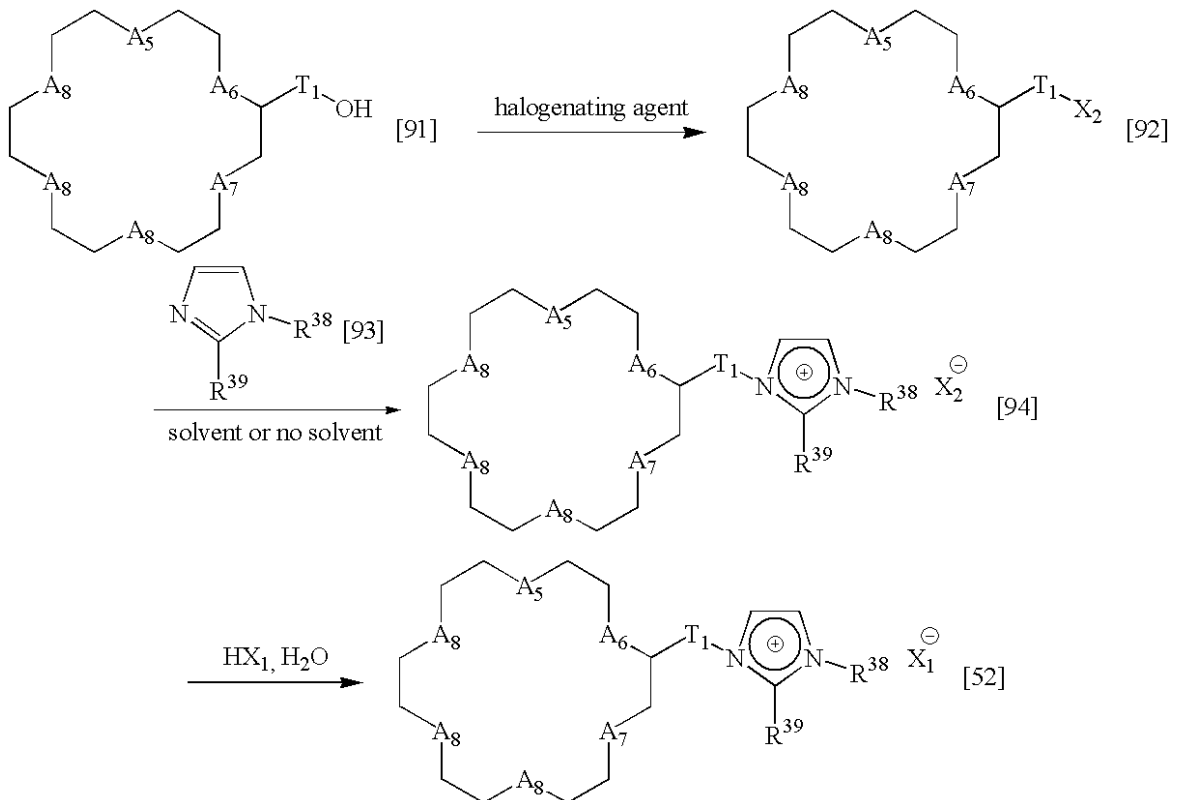
10

20

【 0 2 0 2 】

一般式 [1] で示されるイオン性液体担持クラウン化合物は、例えば下記の如くして製造し得る。ここでは、一般式 [5 2] 及び [7 7] で示されるものを例にとって以下に説明する。

【 0 2 0 3 】



30

40

【 0 2 0 4 】

(式中、X₂ はハロゲン原子を表し、A₅ ~ A₈、T₁、R³⁸、R³⁹ 及び X₁ は前記

50

に同じ。)

【0205】

一般式[92]及び[94]に於いて、 X_2 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

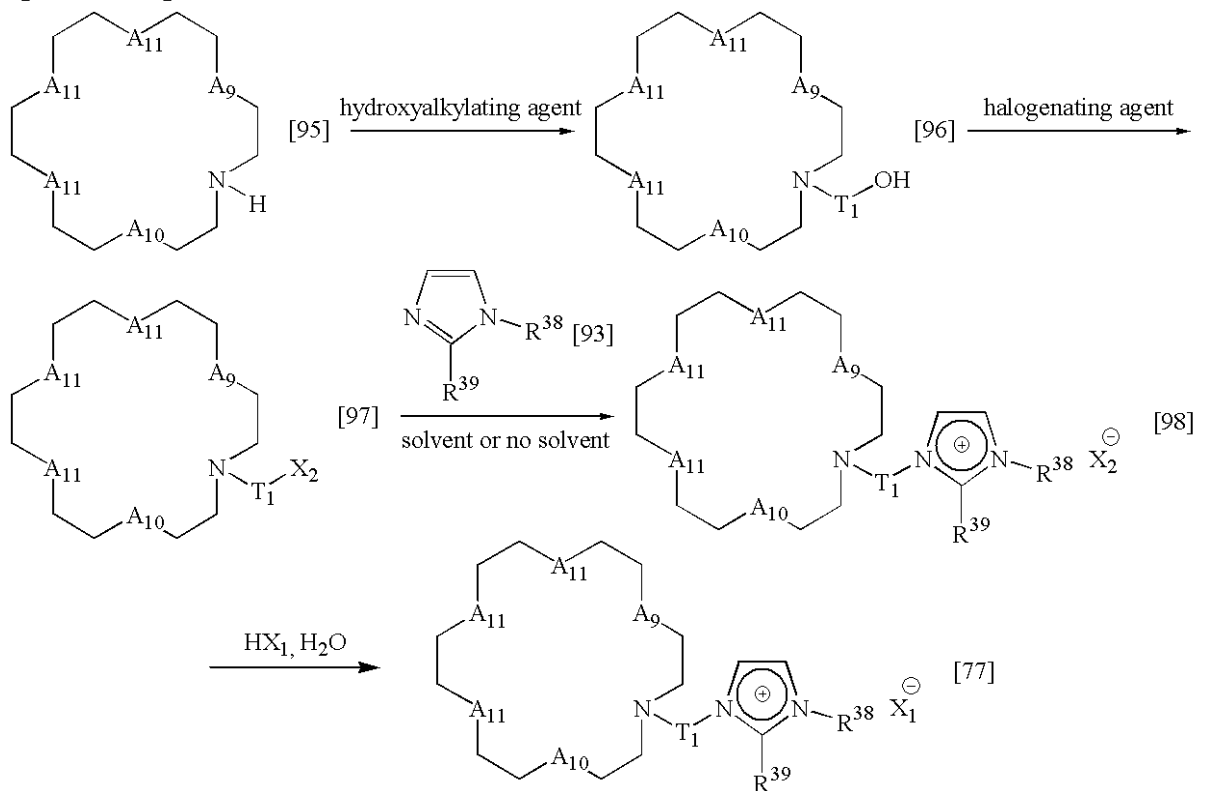
【0206】

即ち、一般式[91]で示されるヒドロキシ体1モルに、当該ヒドロキシ体に対して1.2モルのハロゲン化剤(例えばトリフェニルホスフィンと四塩化炭素、 PCl_3 、 $POCl_3$ 、 PCl_5 等。)を加えて、 $-20 \sim 140$ で0.5~24時間攪拌反応させて、一般式[92]で示されるハロゲン化体を生成し、次いでこれを無溶媒下又は適当な溶媒(例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等。)中に溶解し、当該ヒドロキシ体に対して1.5モルの一般式[93]で示されるイミダゾール化合物を加えて、 $-20 \sim 140$ で0.5~24時間攪拌反応させ、一般式[94]で示される本発明に係るイオン性液体担持クラウン化合物のハロゲン塩を得る。これに所望の HX_1 を反応させてアニオン交換反応することにより目的とするカウンターアニオン(X_1)を有する本発明のイオン性液体担持クラウン化合物が得られる。

【0207】

尚、一般式[91]で示されるヒドロキシ体は、市販のものを用いてもよいし、常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

【0208】



【0209】

(式中、 X_2 はハロゲン原子を表し、 $A_9 \sim A_{11}$ 、 T_1 、 R^{38} 、 R^{39} 及び X_1 は前記に同じ。)

【0210】

一般式[97]及び[98]に於いて、 X_2 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0211】

即ち、一般式[95]で示されるアミノ体1モルに対して適当な溶媒中、 NaH 、 KH 等を1.2モル用い $-20 \sim 140$ で0.5~24時間攪拌反応させて金属塩にした後、ホルムアルデヒドやヒドロキシアルキルトシレート等を加えて $-20 \sim 140$ で0.5~24時間攪拌反応させて一般

10

20

30

40

50

式 [9 6] で示されるヒドロキシ体を生成する。次いで一般式 [9 6] で示されるヒドロキシ体 1 モルに、当該ヒドロキシ体に対して 1.2 モルのハロゲン化剤 (例えばトリフェニルホスフィンと四塩化炭素、 PCl_3 、 POCl_3 、 PCl_5 等。) を加えて、 $-20 \sim 140$ で 0.5 ~ 24 時間攪拌反応させて、一般式 [9 7] で示されるハロゲン化体を生成した。これを無溶媒下又は適当な溶媒 (例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類等。) 中に溶解し、得られたハロゲン化体に対して 1.5 モルの一般式 [9 3] で示されるイミダゾール化合物を加えて、 $-20 \sim 140$ で 0.5 ~ 24 時間攪拌反応させ、一般式 [9 8] で示される本発明に係るイオン性液体担持クラウン化合物のハロゲン塩を得る。これに所望の HX_1 を反応させてアニオン交換反応することにより目的とするカウンターアニオン (X_1) を有する本発明のイオン性液体担持クラウン化合物が得られる。

10

【 0 2 1 2 】

尚、一般式 [9 5] で示されるアミノ体は、市販のものを用いてもよいし、常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

【 0 2 1 3 】

本発明の一般式 [1] で示されるイオン性液体担持クラウン化合物は、例えば 18-クラウン-6 等のクラウンエーテルを相間移動触媒として使用する各種合成反応の触媒として使用でき、例えばアシル化反応、ハロゲン置換反応、エーテル合成反応、脱ハロゲン化水素反応、硫化ベンジル生成反応、エステル合成反応等の求核置換反応、オレフィン異性化反応、還元反応等の種々の合成反应用触媒として使用可能である。

20

【 0 2 1 4 】

また、当該イオン性液体担持クラウン化合物は、これを反応触媒 (I L 触媒) として使用する場合、当該 I L 触媒 1 当量を反応溶媒に溶解させ、これに例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩等の金属塩からなる求核試薬 1.5 当量と反応基質 0.2 当量を加え、反応させて目的の反応生成物を生成させることができ、得られた反応生成物は例えばジエチルエーテル、酢酸エチル、トルエン等の有機溶媒で抽出することにより得られる。

【 0 2 1 5 】

使用される反応溶媒としては、通常反応溶媒として使用されるものなら特に限定されないが、再利用を目的として場合、イオン性液体が好ましい。当該イオン性液体としては、通常イオン性液体として使用されるものなら特に限定されないが、例えば 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム メタンスルホン酸塩 ($[\text{emim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホン酸塩 ($[\text{emim}][\text{CF}_3\text{SO}_4]$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸塩 ($[\text{emim}][(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2\text{N}]$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロホウ酸塩 ($[\text{emim}][\text{BF}_4]$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸塩 ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム メタンスルホン酸塩 ($[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホン酸塩 ($[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_4]$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸塩 ($[\text{bmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2\text{N}]$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロホウ酸塩 ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$)、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸塩 ($[\text{omim}][\text{PF}_6]$)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸塩 ($[\text{emim}][\text{PF}_6]$) 等が挙げられる。

30

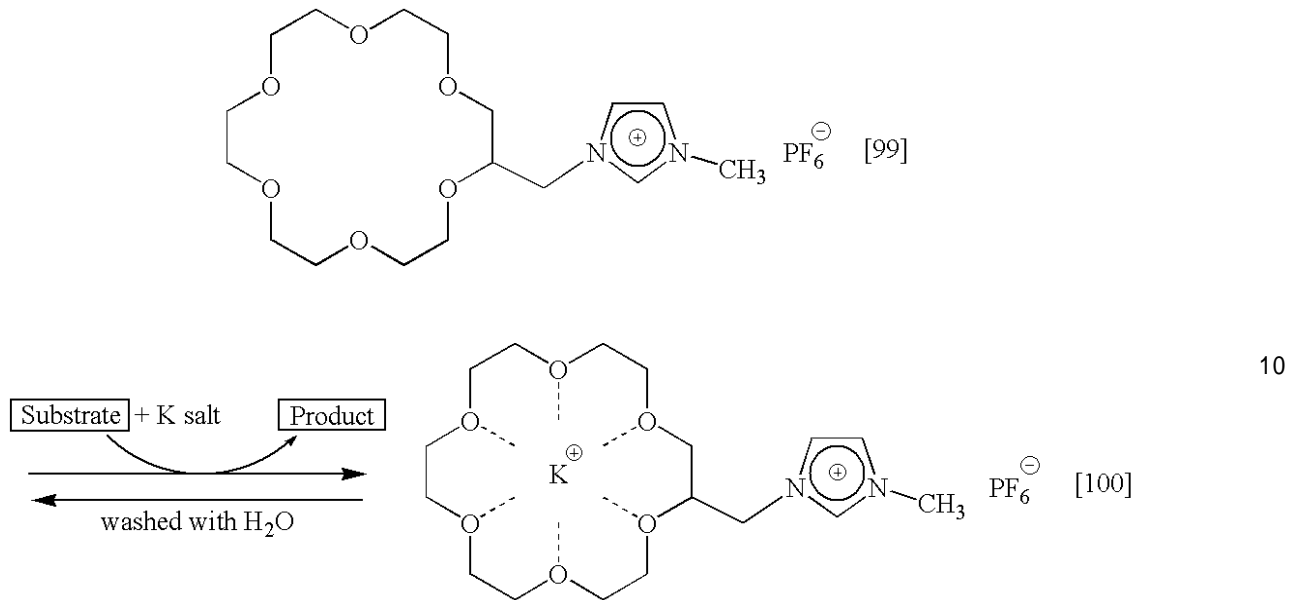
40

【 0 2 1 6 】

また、上記反応終了後の金属イオンが取り込まれた I L 触媒含む反応溶媒は水で洗浄することにより、I L 触媒に取り込まれた金属イオンを容易に除去することができる。即ち、このようにすることで I L 触媒の活性が再生されるため、この I L 触媒を含む反応溶媒を再利用して、同じ反応を繰り返し行うことができる。この再利用工程を下記に示す { 本発明に係るイオン性液体担持クラウン化合物として、1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩を例示。 }。

【 0 2 1 7 】

50



【0218】

本発明のイオン性液体担持クラウン化合物は、従来の18-クラウン-6等のクラウンエーテル化合物が有していた、高価な触媒にもかかわらず反応系に於いて回収・再利用することが難しいという問題点を有することなく、クラウンエーテルのような触媒作用を有し、且つ反応系から効率よく当該イオン性液体担持クラウン化合物を回収し、触媒活性を再生させ、再利用し得る。

20

【0219】

以下に、実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0220】

参考例1 . 2-(クロロメチル)-18-クラウン-6の合成

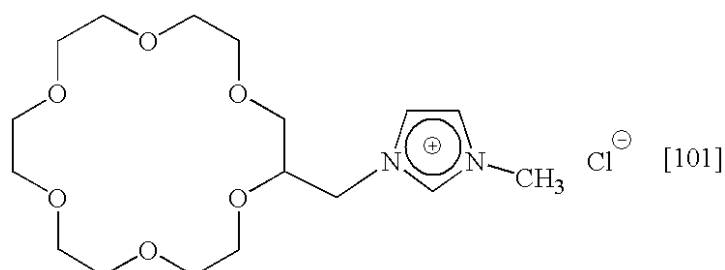
四塩化炭素 2 mL中に、2-(ヒドロキシメチル)-18-クラウン-6 { 603mg, 2.00mmol、東京化成工業(株)製 } を溶解させ、得られた溶液にトリフェニルホスフィン 630mg (2.4mmol) をアルゴン雰囲気下、室温で添加し、60 で2時間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液から溶媒を除去した後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/メタノール= 9 / 1)により精製し、目的物 550mgを無色油状物として得た(収率: 88%)。

30

【0221】

実施例1 . 1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライドの合成

【0222】



【0223】

トルエン 3 mLに、参考例1で得られた2-(クロロメチル)-18-クラウン-6 (940mg, 3.00 mmol) を溶解させ、得られ溶液に、N-メチルイミダゾール 369mg (4.5mmol) を室温で添

50

加し、110 で24時間攪拌反応させた。反応終了後、得られた生成物を水 20mLで抽出した後、得られた水層を減圧濃縮し、目的物 1161mgを黄色油状物として得た（収率：98%）。

物性データ：

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) ppm: 4.43(m, 23H), 4.96(m, 3H), 5.44(dd, J=7, 13Hz, 1H), 5.65(dd, J=3, 13Hz, 1H), 8.89(s, 2H), 10.99(s, 1H).

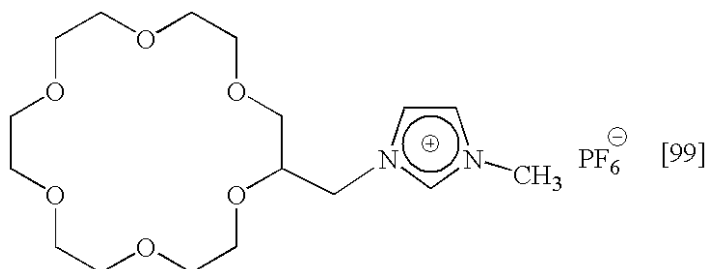
$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) ppm: 36.73, 50.93, 70.13, 70.58, 70.99(2C), 71.05(2C), 71.26, 71.45(2C), 71.53(2C), 77.67, 123.96, 124.28, 139.13.

【0224】

実施例2 . 1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (IL触媒) の合成

10

【0225】



20

【0226】

水 3 mL中に、実施例1で得られた1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム クロライド (395mg, 1.00mmol) を溶解し、得られた溶液に60%ヘキサフルオロリン酸水溶液 0.5mLを室温でゆっくり添加し、5時間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液を塩化メチレン 15mLで抽出した後、得られた有機層を中性になるまで水で洗浄し、目的物 280mgを黄色油状物として得た（収率：71%）。

物性データ：

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) ppm: 3.67(m, 23H), 4.00(m, 3H), 4.46(dd, J=7, 15Hz, 1H), 4.64(dd, J=3, 15Hz, 1H), 7.65(t, J=1Hz, 1H), 7.66(t, J=1Hz, 1H), 8.95(s, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) ppm: 36.45, 51.28, 69.65, 69.75, 70.63, 70.65, 70.70 (2C), 70.76(2C), 71.08, 71.24, 71.47, 76.91, 123.54, 124.39, 138.06.

30

$^{19}\text{F NMR}$ ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$) ppm: 92.16(d, J=705Hz).

【0227】

比較例1 . 塩化ベンジルのアシル化反応（触媒なし）

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸塩 ([bmim][PF₆]) (この[bmim][PF₆]は予め80 で5時間減圧乾燥させたものを用いた。) 5 mL中に、塩化ベンジル 85.5mg (0.5mmol) を溶解し、得られた溶液に酢酸カリウム 73.5mg (0.75mmol) を室温で添加し、4時間攪拌反応させた。反応終了後、目的物をエーテル 20mLで抽出した。残った[bmim][PF₆]溶液を用いて、再び同じ反応を4回繰り返し行った。その結果を表1に示す。

40

【0228】

比較例2 . 塩化ベンジルのアシル化反応（触媒：18-クラウン-6）

18-クラウン-6 26.4mg (0.1mmol) を[bmim][PF₆]に溶解させた溶液を用いること以外は、比較例1と同様の操作を行い目的物を得た。残った溶液を用いて、再び同じ反応を4回繰り返し行った。その結果を表1に併せて示す。

【0229】

実施例3 . 臭化ベンジルのアシル化反応（触媒：実施例2の化合物）

[bmim][PF₆]溶液 (この[bmim][PF₆]は予め80 で5時間減圧乾燥させたものを用いた。) 5 mL中に、実施例2で得られた1-(メチル-18-クラウン-6)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (IL触媒) (50.0mg, 0.1mmol, 0.2当量) を溶解

50

し、得られた溶液（I L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液）に、臭化ベンジル 85.5mg（0.5mmol）及び酢酸カリウム 73.5mg（0.75mmol，1.5当量）を室温で添加し1時間攪拌反応させた。反応終了後、目的物をエーテル 20mLで抽出した。残った溶液をジクロロエタン 10mLに添加し、更に水 1mLを添加した後、これを室温で1時間攪拌させ、I L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液に取り込まれたカリウムイオンを除去した。残った溶液を80℃で12時間減圧下で乾燥させ、ジクロロエタン及び水を除去した。残ったI L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液を用いて、再び同じ反応を4回繰り返し行った。その結果を表1に併せて示す。

【0230】

【表1】

	触媒	反応時間 (hr)	使用回数（収率%）				
			1	2	3	4	5
実施例3	I L 触媒	1	>98	>98	95	96	93
比較例2	18-クラウン-6	4	86	78	60	55	52
比較例1	なし	4	58	58	55	55	57

10

【0231】

表1の結果から明らかなように、触媒を用いないでアシル化反応を行った場合（比較例1）又は触媒として18-クラウン-6を用いてアシル化反応を行った場合（比較例2）よりも、本願に係るI L 触媒を触媒として用いた（実施例3）方が、数回使用しても収率が高いことが分かった。

20

【0232】

実施例4～7．各種臭化物のアシル化反応

[bmim][PF₆]（5mL）（日本合成化学工業社製）中に、各種臭化物（0.5mmol）、各種カルボン酸カリウム塩（0.75mmol）及びI L 触媒（0.1 or 0.2 当量）を溶解した溶液を室温で攪拌反応させた後、得られた生成物をジエチルエーテル 20mLで抽出した。次いで、溶媒を除去し、各種アシル化された生成物を得た。その結果を表2に示す。

【0233】

【表2】

実施例	臭化物	IL触媒 (eq.)	RCOOK (eq.)	生成物	収率 (%)
4	n-C ₈ H ₁₇ Br	0.2	AcOK (1.5)	n-C ₈ H ₁₇ OAc	96
5	PhCHBrCH ₃	0.2	AcOK (1.5)	PhCH(OAc)CH ₃	<98
6	PhCH ₂ Br	0.2	C ₂ H ₅ COOK (1.5)	PhCH ₂ OCOC ₂ H ₅	90
7	PhCH ₂ Br	0.2	(CH ₂) ₂ CHCOOK (1.5)	PhCH ₂ OCOCH(CH ₂) ₂	95

30

【0234】

Ac基=acetyl基、Ph=phenyl基

表2の結果から明らかなように、触媒としてI L 触媒を用いて各種臭化物のアシル化反応を行うと、各種目的物が高収率で得られることが分かった。

40

【0235】

実施例8．臭化ベンジルのフッ素化反応（触媒：I L 触媒）

[bmim][PF₆]溶液 5mL中に、実施例2で得られたI L 触媒を溶解し、得られた溶液（I L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液）に臭化ベンジル85.5mg(0.5mmol)及びフッ化カリウム43.6mg(0.75mmol)を添加し80℃で10時間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液にジエチルエーテル 20mLを添加し、フッ化ベンジルを抽出した。残った溶液をジクロロエタン10mLに溶解し、更に水 1mLを添加した後、これを室温で1時間攪拌させ、I L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液に取り込まれたカリウムイオンを除去した。次いで、この溶液を80℃で12時間減圧下で乾燥させ、I L 触媒 - [bmim][PF₆]溶液を回収した。このI L 触媒 - [bmim][PF₆]溶

50

液を用いて、再び同じ反応を4回繰り返し行った。その結果を表3に示す。

【0236】

比較例3．臭化ベンジルのフッ素化反応（触媒：18-クラウン-6）

18-クラウン-6 26.4mg (0.1mmol) を [bmim][PF₆] に溶解させた溶液を用いること以外は、実施例8と同様の操作を行い、フッ化ベンジルを得た。残りの溶液を用いて、再び同じ反応を2回繰り返し行った。その結果を表3に併せて示す。

【0237】

【表3】

	触媒	使用回数（収率％）				
		1	2	3	4	5
実施例8	IL触媒	91	91	90	91	90
比較例3	18-クラウン-6	91	30	5	—	—

10

【0238】

表3の結果から明らかなように、触媒として18-クラウン-6を用いてフッ素化反応を行った場合（比較例3）よりも、本願に係るIL触媒（実施例8）を用いた方が、数回使用しても収率が高いことが分かった。言い換えれば、18-クラウン-6を触媒として使用した場合は、取り込まれたカリウムイオンを除去できないため、回を追う毎に収率が低下してしまう。これに対して、本発明のイオン性液体担持クラウン化合物を使用した場合は、水で洗浄することにより容易に取り込まれたカリウムイオンを除去し得るので、数回使用しても目的物を良好な収率で得られる。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-067931(JP,A)
特開2004-134200(JP,A)
国際公開第03/087111(WO,A1)
国際公開第03/086605(WO,A1)
Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1986年, no.2, p.160-161
日本化学会誌, 1983年, no.10, p.1494-1498

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 405/06
B01J 31/02
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)