

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成21年12月10日(2009.12.10)

【公表番号】特表2009-513638(P2009-513638A)

【公表日】平成21年4月2日(2009.4.2)

【年通号数】公開・登録公報2009-013

【出願番号】特願2008-537833(P2008-537833)

【国際特許分類】

C 07 C 2/70 (2006.01)

C 07 C 15/107 (2006.01)

B 01 J 31/02 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 2/70

C 07 C 15/107

B 01 J 31/02 103Z

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成21年10月22日(2009.10.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

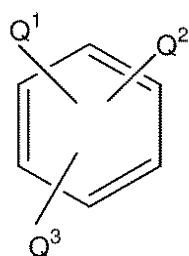
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



【式中：

a) Q¹は、H、-CH₃、-C₂H₅、またはCH₃-CH-CH₃であり；

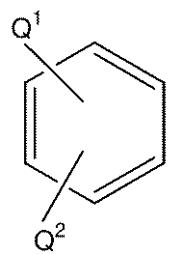
b) Q²は、H、-CH₃または-C₂H₅であり；および

c) Q³は、炭素原子が芳香族化合物に結合している単一のCH基をその中に有する-C₂H₅またはC₃~C₁₈直鎖アルキル基である】；

の少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物の製造方法であって、

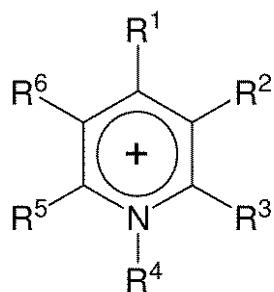
(A) C₂~C₁₈直鎖モノオレフィンを、式：

【化 2】

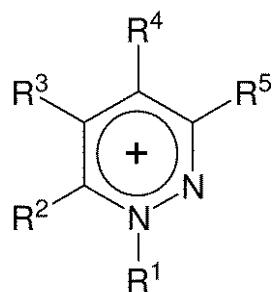


[式中、Q¹およびQ²は上述のとおりである]；
の芳香族化合物と、
式Z⁺A⁻の少なくとも1種のイオン性液体であって、Z⁺が：

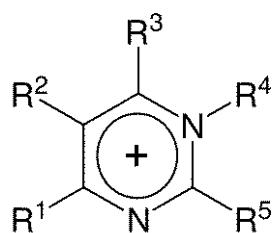
【化3】



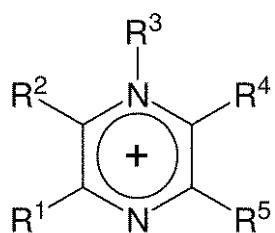
ピリジニウム



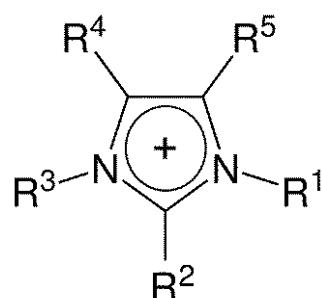
ピリダジニウム



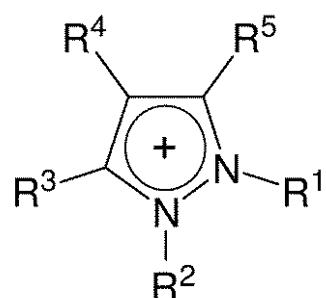
ピリミジニウム



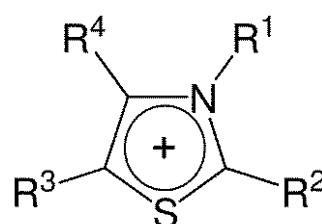
ピラジニウム



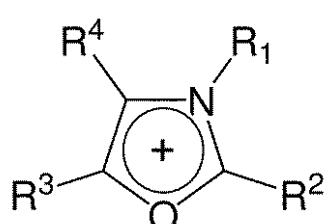
イミダゾリウム



ピラゾリウム

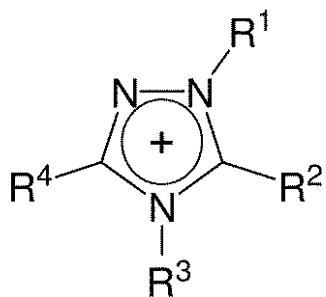


チアゾリウム

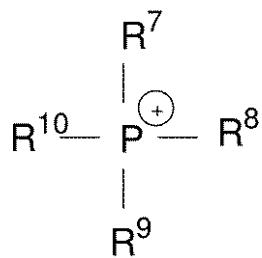


オキサゾリウム

【化4】

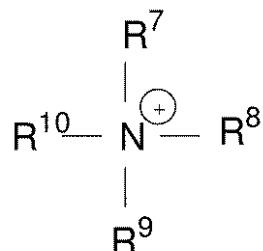


トリアゾリウム



ホスホニウム

および



アンモニウム

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(ii) ハロゲン

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(iv) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にCl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(v) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および(vi) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰は：

(v i i) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v i i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i x) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、任意選択的に、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰のうちの少なくとも2つが、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成してもよい]；

からなる群から選択されるカチオンであり、および

A⁻が、R¹¹-SO₃⁻または(R¹²-SO₂)₂N⁻

[式中、R¹¹およびR¹²は：

(i) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i i) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(i v) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択される]

である、イオン性液体中において、

前記イオン性液体中に可溶性である少なくとも1種の酸触媒の存在下、約25～約2

00 の温度で、および大気圧と、反応体を液状に維持するために必要な圧力との間の圧力で反応させて、

少なくとも1種のアルキル芳香族化合物を含有する有機相と、少なくとも1種の酸触媒を含有するイオン性液体相とを含む反応生成物を形成する工程、および

(B) 前記少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物を含む前記有機相を、前記イオン性液体相から分離する工程

を含む方法によることを特徴とする製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0232

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0232】

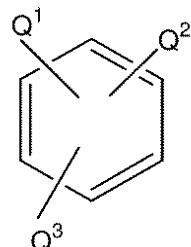
(実施例4:イオン性液体を溶剤として用いるキシレンのドデセンでのアルキル化)

イオン性液体1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(0.19g)を丸底フラスコに入れ、150で48時間乾燥させた。1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸(0.5g)を添加し、続いて、5mlの1-ドデセンおよび15mlのp-キシレンを添加した。混合物を窒素雰囲気下に100に加熱した。2時間の反応時間の後、ガスクロマトグラフィ分析は、アルキル化生成物をもたらす1-ドデセンのほぼ完全な反応(>95%)を示した。イオン性液体および酸は、フラスコの底部で分離する明瞭な第2の相を形成した。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 式:

【化5】



[式中:

a) Q¹は、H、-CH₃、-C₂H₅、またはCH₃-CH-CH₃であり；

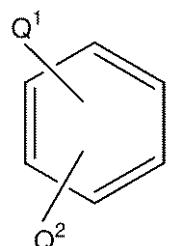
b) Q²は、H、-CH₃または-C₂H₅であり；および

c) Q³は、炭素原子が芳香族化合物に結合している単一のCH基をその中に有する-C₂H₅またはC₃~C₁₈直鎖アルキル基である]；

の少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物の製造方法であって、

(A) C₂~C₁₈直鎖モノオレフィンを、式:

【化6】

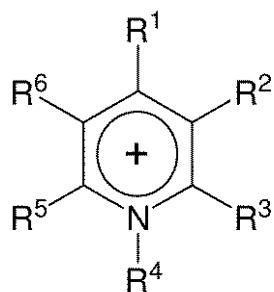


[式中、Q¹およびQ²は上述のとおりである]；

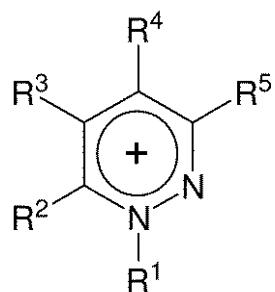
の芳香族化合物と、

式 $Z^+ A^-$ の少なくとも 1 種のイオン性液体であって、 Z^+ が：

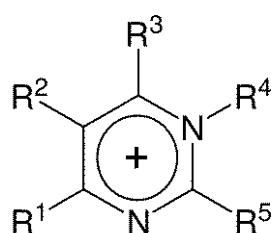
【化 7】



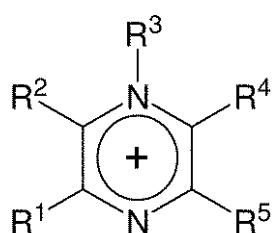
ピリジニウム



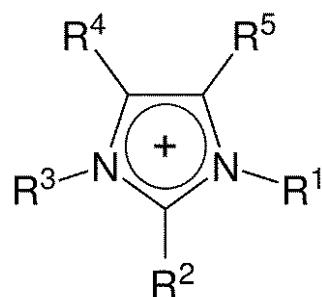
ピリダジニウム



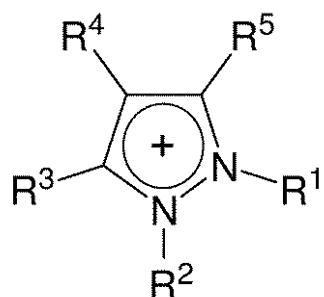
ピリミジニウム



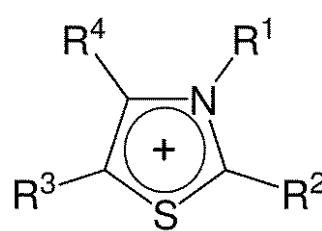
ピラジニウム



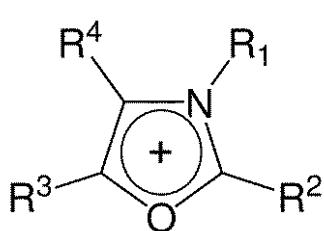
イミダゾリウム



ピラゾリウム

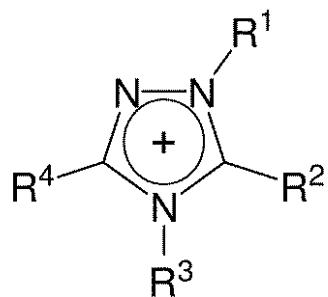


チアゾリウム

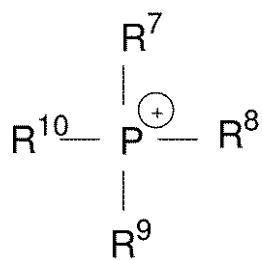


オキサゾリウム

【化 8】

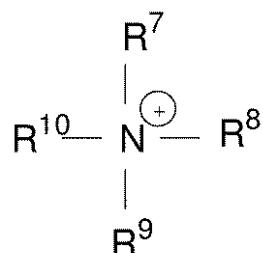


トリアゾリウム



ホスホニウム

および



アンモニウム

[式中、 R¹、 R²、 R³、 R⁴、 R⁵ および R⁶ は :

(i) H

(i i) ハロゲン

(i i i) 任意選択的に、 Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(i v) O、 N および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、 および任意選択的に Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(v) C₆ ~ C₂₅ 非置換アリール、 または O、 N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール； および(v i) C₆ ~ C₂₅ 置換アリール、 または O、 N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、 前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；(1) 任意選択的に、 Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、 および

(4) SH

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する、 置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

R⁷、 R⁸、 R⁹、 および R¹⁰ は :

(v i i) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v i i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i x) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、任意選択的に、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰のうちの少なくとも2つが、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成してもよい]；

からなる群から選択されるカチオンであり、および

A⁻が、R¹¹-SO₃⁻または(R¹²-SO₂)₂N⁻

[式中、R¹¹およびR¹²は：

(i) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i i) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(i v) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C 1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択される]

である、イオン性液体中において、

前記イオン性液体中に可溶性である少なくとも1種の酸触媒の存在下、約25～約2

00 の温度で、および大気圧と、反応体を液状に維持するために必要な圧力との間の圧力で反応させて、

少なくとも1種のアルキル芳香族化合物を含有する有機相と、少なくとも1種の酸触媒を含有するイオン性液体相とを含む反応生成物を形成する工程、および

(B) 前記少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物を含む前記有機相を、前記イオン性液体相から分離する工程

を含む方法によることを特徴とする製造方法。

[2] A⁻が、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCFCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCFC₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCHFCFC₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCHFCFC₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂CF₂OCHFCFC₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCFC₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCHFC₂SO₃]⁻、[CF₂ICFC₂OCHFC₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCHFC₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻からなる群から選択されることを特徴とする[1]に記載の方法。

[3] 前記少なくとも1種のイオン性液体が、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロプロポキシ)エタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネート、(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)-トリオクチルホスホニウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-メチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、テラ-n-ブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、テラ-n-ブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、およびテラ-n-ブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロプロポキシ)エタンスルホネートからなる群から選択されることを特徴とする[1]に記載の方法。

[4] Q^1 および Q^2 が H であることを特徴とする [1] に記載の方法。

[5] 前記芳香族化合物が、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼンまたはイソプロピルベンゼンであることを特徴とする [1] に記載の方法。

[6] 前記少なくとも 1 種の触媒が、約 4 未満の pK_a を有する均一系酸触媒であることを特徴とする [1] に記載の方法。

[7] 前記少なくとも 1 種の触媒が、約 2 未満の pK_a を有する均一系酸触媒であることを特徴とする [6] に記載の方法。

[8] 前記少なくとも 1 種の触媒が、無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される均一系酸触媒であることを特徴とする [6] に記載の方法。

[9] 前記少なくとも 1 種の触媒が、硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、 p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフレート、イットリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、ネオジムトリフレート、ランタントリフレート、スカンジウムトリフレート、およびジルコニウムトリフレートからなる群から選択される均一系酸触媒であることを特徴とする [6] に記載の方法。

[10] 前記触媒が、前記芳香族化合物と、前記モノオレフィンと、前記少なくとも 1 種のイオン性液体とを含む反応溶液の約 0.01 重量 % ~ 約 20 重量 % の濃度で用いられることを特徴とする [1] に記載の方法。

[11] 温度が約 25 であり、圧力が大気圧であることを特徴とする [1] に記載の方法。

[12] 反応開始時において、前記芳香族化合物対前記モノオレフィンのモル比が少なくとも約 3 : 1 であることを特徴とする [1] に記載の方法。