

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949480号
(P3949480)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int.C1.

F 1

B01J	31/28	(2006.01)	B01J	31/28	X
B01J	35/12	(2006.01)	B01J	35/12	
C07F	9/50	(2006.01)	C07F	9/50	

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-87549 (P2002-87549)
 (22) 出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)
 (65) 公開番号 特開2002-371088 (P2002-371088A)
 (43) 公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)
 審査請求日 平成15年12月2日 (2003.12.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-114942 (P2001-114942)
 (32) 優先日 平成13年4月13日 (2001.4.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (72) 発明者 矢田 和之
 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
 会社クラレ内
 (72) 発明者 下山田 健二
 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
 会社クラレ内

審査官 関 美祝

(56) 参考文献 特開平08-245545 (JP, A)
 特開平03-007295 (JP, A)
 特開昭63-088150 (JP, A)
 最終頁に続く

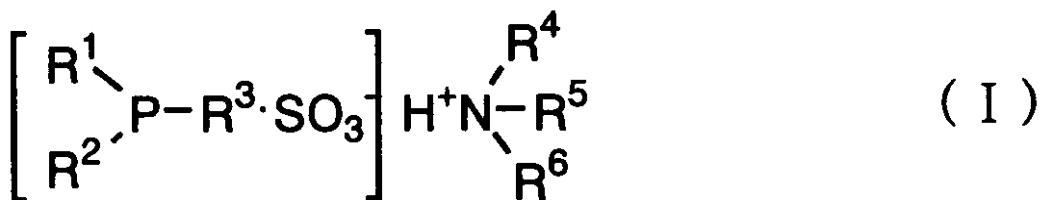
(54) 【発明の名称】スルホン酸アミン塩およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



10

(式中、R¹ および R² はそれぞれ低級アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表し、R³ は低級アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表し、R⁴、R⁵、R⁶ はそれぞれ低級アルキル基を表す。)

で示されるスルホン酸アミン塩、パラジウム、水、アルケニル化合物および溶媒から得られるテロメリゼーション用触媒液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スルホン酸アミン塩、パラジウム、水、アルケニル化合物および溶媒から得

20

られるテロメリゼーション用触媒液に関する。テロメリゼーション反応により得られる2,7-オクタジエン-1-オール、1,7-オクタジエン-3-オール、1-アセトキシ-2,7-オクタジエンなどのアルカジエニル化合物は、種々の高分子化合物、医薬、農薬などの原料などとして用いられる。

【0002】

【従来の技術】

ケムテック (CHEMTECH) 1987年9月号570頁および同1995年1月号33頁に記載されているように、ホスフィンのスルホン酸塩は貴金属触媒反応の触媒原料として有用であることが知られている。

【0003】

ホスフィンのスルホン酸塩として、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-モノスルホン酸のアルカリ金属塩が知られており（特開昭58-131994号公報参照）、該スルホン酸塩から誘導されるホスホニウム塩とパラジウム化合物からなるテロメリゼーション触媒が報告されている（特開昭64-85988号公報および特開平7-206913号公報参照）。

【0004】

また、ホスフィンのスルホン酸塩として、ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸の高級アミン塩が知られている。ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸の高級アミン塩は、その界面活性作用を利用して、ブタジエンのテロメリゼーション反応に用いられており [アプライド キャタリシス A : ジェネラル (Applied Catalysis A : General)、131巻167頁(1995年)参照]、また有機溶媒に可溶性である性質を利用して、ヒドロホルミル化反応に用いられている（米国特許第4716250号明細書参照）。しかしながら、ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸の高級アミン塩は水に不溶であり、かかる高級アミン塩を構成成分とする触媒をブタジエンと水とのテロメリゼーション反応に用いた場合には、その触媒活性は十分には発現されない。

【0005】

ホスフィンのスルホン酸塩として、(スルホフェニル)ジフェニルホスフィン、ジ(スルホフェニル)フェニルホスフィンまたはトリ(スルホフェニル)ホスフィンの第四級アソニウム塩が知られており、これらのうち実際にはリン(3価)を60%含有するトリ(3-スルホフェニル)ホスフィンのテトラエチルアンモニウム塩がブタジエンのテロメリゼーション反応に用いられている（特公昭54-6270号公報参照）。かかるトリ(3-スルホフェニル)ホスフィンのテトラエチルアンモニウム塩は、不純物としてリン(5価)を含有していることが推定される。このような不純物を含有したホスフィンから調製されたホスホニウム塩をテロメリゼーション触媒の構成成分とする場合、テロメリゼーション反応系中で不純物が蓄積したり、該反応系の反応基質の溶解度が変化するなど、反応に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-モノスルホン酸のアルカリ金属塩から誘導されるホスホニウム塩とパラジウム化合物からなるテロメリゼーション触媒を用いて、ブタジエンと水との二量化反応を長期間連続して行ったところ、反応系中に沈澱物が析出する場合があることを見出し、かかる沈澱物の析出が配管の詰まりや反応器の伝熱効率の低下を引き起こすことを認めた。

【0007】

本発明者らは沈澱物発生の原因究明に努めた結果、ブタジエンと水との二量化反応を長期間連続して行う際には、反応液中においてホスホニウム塩の成分として含まれるアルカリ金属イオンの濃度が予想外に上ることが、かかるアルカリ金属イオンが反応促進剤である重炭酸イオンまたは炭酸イオンと反応して重炭酸アルカリ金属塩および/または炭酸アルカリ金属塩となること、これらのアルカリ金属塩が沈殿物として析出することを解明した。本来、ブタジエンと水との二量化反応の条件下では、重炭酸アルカリ金属塩および炭

10

20

30

40

50

酸アルカリ金属塩は溶解状態を保つことから、上記の現象は極めて意外であった。

【0008】

本発明の目的は、ブタジエンと水との二量化反応を長期間連続して工業的規模で行う際にも、反応系中に沈殿物が全く析出しないテロメリゼーション用触媒液（ブタジエンと水の二量化反応用触媒液）を提供することにある。

【0009】

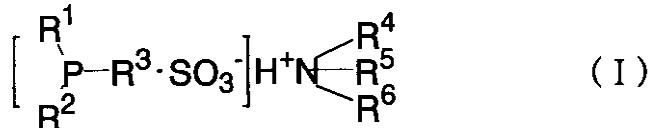
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記の目的は、一般式（I）

【0010】

【化4】

10



【0011】

（式中、R¹ および R² はそれぞれ低級アルキル基で置換されていてよいフェニル基を表し、R³ は低級アルキル基で置換されていてよいフェニレン基を表し、R⁴、R⁵ および R⁶ はそれぞれ低級アルキル基を表す。）で示されるスルホン酸アミン塩 [以下、これをスルホン酸アミン塩（I）と称する]、パラジウム、水、アルケニル化合物および溶媒から得られるテロメリゼーション用触媒液を提供することによって達成される。

20

【0016】

【発明の実施の形態】

スルホン酸アミン塩（I）は水溶性であるため、テロメリゼーション触媒の調製系への溶解度が極めて高い。

【0017】

上記一般式中、R¹ および R² が表すフェニル基が有する低級アルキル基、R³ が表すフェニレン基が有する低級アルキル基並びに R⁴、R⁵ および R⁶ が表す低級アルキル基としては、それらが形成するスルホン酸アミン塩（I）が水溶性であればよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基およびエチル基がより好ましい。

30

【0018】

上記のスルホン酸（II）とアミン（III）との反応は炭素数 6 ~ 9 の非環式ケトン中で行われる。ここで、溶媒として用いられる非環式ケトンとしては、例えば 4 - メチル - 2 - ペンタノン、5 - メチル - 3 - ヘプタノン、2 - オクタノン、3 - オクタノン、5 - ノナノンなどが挙げられる。これらの非環式ケトンは単独で、また 2 種以上の混合物として使用される。これらの中でも 4 - メチル - 2 - ペンタノンを使用することが望ましい。溶媒の使用量は、スルホン酸（II）が溶解する量であればよいが、多すぎる場合には経済的に効率が悪いため、スルホン酸（II）1 g に対して 2 ~ 10 ml の容量であるのが好ましく、3 ~ 6 ml の容量であるのがより好ましい。

40

【0019】

上記の反応において、アミン（III）の使用量は、スルホン酸（II）に対して 1.0 ~ 10.0 モル倍であるのが好ましく、1.0 ~ 2.0 モル倍であるのがより好ましい。なお、生成物であるスルホン酸アミン塩（I）中の不純物の 1 つであるホスフィンオキシドの生成を抑制するために、反応は全工程にわたって、窒素、アルゴンまたはこれらの混合ガスなどの不活性気体の雰囲気下で、酸素を排除して行うのが望ましい。反応温度は 0 ~ 60 の範囲の温度であるのが好ましく、10 ~ 30 の範囲の温度であるのがより好ましい。また、反応時間は反応が長すぎても特に問題はないが、効率の点から 0.25 ~ 3 時間の範囲であるのが好ましい。

50

【0020】

このようにして得られるスルホン酸アミン塩(Ⅰ)の反応混合物からの分離は、例えば、次の方法により行うことができる。反応混合物から必要に応じて溶媒を減圧下に留去した後、得られた残渣を酢酸エチル、ヘキサンなどの溶媒で洗浄することによりスルホン酸アミン塩(Ⅰ)の結晶を取得する。また、スルホン酸アミン塩(Ⅰ)の溶媒への溶解度が低い場合には、溶媒を留去することなく濾過によりスルホン酸アミン塩(Ⅰ)の結晶を取得する。得られたスルホン酸アミン塩(Ⅰ)はそのままテロメリゼーション用触媒液の調製に供することが可能であり、また必要に応じて再結晶などの方法により精製した後、テロメリゼーション用触媒液の調製に供してもよい。

【0021】

10

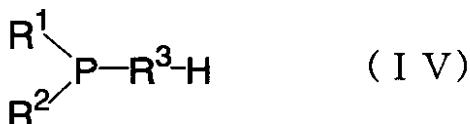
上記の方法により、スルホン酸アミン塩(Ⅰ)への不純物の混入量を低減させることができ、高純度のスルホン酸アミン塩(Ⅰ)が得られる。

【0022】

スルホン酸(Ⅱ)は、対応する一般式(IV)

【0023】

【化7】



20

【0024】

(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ前記定義のとおりである。)

で示されるリン化合物[以下、これをリン化合物(IV)と称する]から公知の方法により得ることができる。純度のより高いスルホン酸アミン塩(Ⅰ)を得るためにには、純度の高いリン化合物(IV)を使用することが望ましい。また、リン化合物(IV)を発煙硫酸でスルホン化する方法によれば、短工程でかつ容易にスルホン酸(Ⅱ)が得られるが、かかる方法では、一般にジスルホン体、酸化体などの不純物の混入量が多くなるため、スルホン酸(Ⅱ)を一旦アルカリ金属塩に変換し、上記の不純物を除いた後に、該アルカリ金属塩を酸処理などによりスルホン酸(Ⅱ)に変換する方法を採用するのが望ましい。

30

【0025】

リン化合物(IV)としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリ(トリル)ホスフィン、トリ(エチルフェニル)ホスフィン、トリ(プロピルフェニル)ホスフィン、トリルジフェニルホスフィン、ジ(トリル)フェニルホスフィン、ジ(エチルフェニル)フェニルホスフィン、トリ(ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(テトラメチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。

【0026】

スルホン酸アミン塩(Ⅰ)を、炭酸ガス雰囲気下または加圧下に、パラジウム、水、2,7-オクタジエン-1-オールなどのアルケニル化合物およびジオキサン、テトラヒドロフラン、スルホランなどの溶媒と攪拌することによりテロメリゼーション用触媒液を得る。

40

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により制限されるものではない。

【0028】

実施例1

トリエチルアンモニウム 3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

【0029】

50

1. ナトリウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300mlの三つ口フラスコに濃硫酸110g(1.12モル)およびトリフェニルホスフィン60g(0.23モル)を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ロートから発煙硫酸(三酸化硫黄の含有量：25重量%、三酸化硫黄のモル数：0.69モル)220gを、内温25¹⁰を保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、内温25¹⁰で12時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で氷水1.8kgに滴下して反応混合物を加水分解し、希釈した。得られた水溶液に、室温で4-メチル-2-ペントノン1.5リットルを加えてよく混合し、静置した後、4-メチル-2-ペントノン層を分液した。得られた4-メチル-2-ペントノン層に、窒素雰囲気下で5重量%の水酸化ナトリウム水溶液120mlを、内温25¹⁰を保ちながら滴下して中和した。反応混合液から水層を取り出し、この水層を4-メチル-2-ペントノン100mlで洗浄し、水層を分液により取得して、80²⁰で80mlまで濃縮した後、放冷し、結晶を析出させた。析出した結晶を濾過により取得し、60²⁰、0.67kPa(5mmHg)²⁰で2時間減圧乾燥することにより、ナトリウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物35gを白色結晶として得た。

【0030】

2. トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300mlの三つ口フラスコにナトリウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物30g(75ミリモル)および水75mlを仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ロートから50重量%硫酸38mlを、内温25²⁰を保ちながら滴下した。滴下終了後、内温25²⁰で1時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で4-メチル-2-ペントノン130mlと混合し、静置した後、4-メチル-2-ペントノン層を分液した。得られた4-メチル-2-ペントノン層に、窒素雰囲気下でトリエチルアミン8.3g(82ミリモル)を、内温25²⁰を保ちながら滴下して中和した。反応混合液を4.02kPa(30mmHg)³⁰、40³⁰で70mlまで濃縮し、固体を析出させた。固体を濾過により取得し、減圧乾燥することにより収量31.6g(収率95%)で白色粉末を得た。この白色粉末を高速液体クロマトグラフィー[溶離液：0.01モル/リットルのリン酸水溶液/メタノール=35/65(容量)、カラム：L-column ODS(4.6×150mm、財団法人化学物質評価研究機構)]で分析したところ、ホスフィンオキシド含量は0.8モル%であった。また¹H-NMRスペクトル分析および³¹P-NMRスペクトル分析の結果と原子吸光によるNa含量の分析結果は以下のとおりであり、得られた白色粉末は構造式(V)で示されるトリエチルアンモニウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートであると決定した。また、ヨードメトリー分析の結果によれば、純度は98.5%であった。

【0031】

【化8】



【0032】

¹H-NMR(270MHz、CD₃OD、TMS基準、ppm)：1.27(t, J=7Hz, 9H)、3.16(q, 6H)、7.25-7.84(m, 14H)

³¹P-NMR(D₂O、85%リン酸基準、ppm)：-5.2

原子吸光：Na不検出

【0033】

10

20

30

40

50

実施例 2

トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成
 温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量 300 ml の三つ口
 フラスコに濃硫酸 110 g (1.12 モル) およびトリフェニルホスフィン 60 g (0.
 23 モル) を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴
 下ロートから発煙硫酸(三酸化硫黄の含有量：25重量%、三酸化硫黄のモル数：0.
 69 モル) 220 g を、内温 25^o を保ちながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、内温
 25^o で 12 時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で氷水 1.8 kg
 10 に滴下して反応混合物を加水分解し、希釈した。得られた水溶液に、室温で 4 - メチル -
 2 - ペンタノン 1.5 リットルを加えてよく混合し、静置した後、4 - メチル - 2 - ペン
 タノン層を分液した。得られた 4 - メチル - 2 - ペンタノン層に、窒素雰囲気下でトリエ
 チルアミン 30 ml を、内温 25^o を保ちながら滴下して中和した。得られた反応液を約
 250 g まで濃縮し、200 ml の水で抽出した後、減圧にて水を留去し、白色の固体を
 47 g 得た。分析の結果、この白色固体はトリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホス
 フィノ)ベンゼンスルホナート(ホスフィンオキシドの含有量 5 モル%)であった。また
 、純度は 90% であった。

【0034】**参考例 1**

実施例 1 で得られたトリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンス
 ルホナートを原料として次の方法によりホスホニウム塩を含有する触媒液を調製した。す
 なわち、攪拌装置を備えた 100 ml 容ステンレス製オートクレーブに、酢酸パラジウム
 0.068 g (0.304 ミリモル)、実施例 1 で得られたトリエチルアンモニウム 3
 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート 2.7 g (6.08 ミリモル)、水 1
 6 g、2,7 - オクタジエン - 1 - オール 4.28 g (34 ミリモル)、トリエチルアミ
 ン 5.51 g (54.6 ミリモル) およびスルホラン 17.1 g を仕込み、炭酸ガスで系
 内を置換した後、0.69 MPa (7 kg / cm²) (ゲージ圧) の圧力をかけ、80^o
 20 に昇温した。そのまま 13 時間加熱攪拌を続けた後、冷却して触媒液とした。この触媒
 液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニル
 ホスフィノ)ベンゼンスルホナートが系中で全てホスホニウム塩に変換されていることを
 確認した。

【0035】

次に、ブタジエンと水とのテロメリゼーション反応を次の方法により行った。すなわち、
 系内に 1,3 - ブタジエン、水、スルホラン、トリエチルアミンおよび上記で得られた触
 媒液を下記の組成になるように連続的に供給し、二酸化炭素で加圧して反応圧力 1.37
 MPa (14 kg / cm²) (ゲージ圧)、反応温度 72^o、滞留時間 1 時間で反応を行った。
 30

【0036】

1,3 - ブタジエン :	6 重量%
水 :	24 重量%
スルホラン :	40 重量%
トリエチルアミン :	7 重量%
パラジウム :	200 ppm
ホスホニウム塩 :	パラジウムに対して 20 モル倍

【0037】

上記の反応を 3 ヶ月間連続して行ったが、無機塩等の固体の析出は認められなかった。

【0038】**【発明の効果】**

本発明により、共役ジエンと活性水素化合物とのテロメリゼーション反応を長期間連続
 して工業的規模で行う際にも、反応系中に沈殿物が全く析出しないテロメリゼーション用
 触媒液が提供される。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/50

C07C303/32