

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5576705号  
(P5576705)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 7 C 25/02 (2006.01) C O 7 C 25/02  
 C O 7 C 17/26 (2006.01) C O 7 C 17/26

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-107645 (P2010-107645)	(73) 特許権者	00004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成22年5月7日(2010.5.7)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2010-280656 (P2010-280656A)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(43) 公開日	平成22年12月16日(2010.12.16)		
審査請求日	平成25年1月9日(2013.1.9)	(74) 代理人	100129757 弁理士 植木 久彦
(31) 優先権主張番号	特願2009-113938 (P2009-113938)	(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
(32) 優先日	平成21年5月8日(2009.5.8)	(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	勝見 育代 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

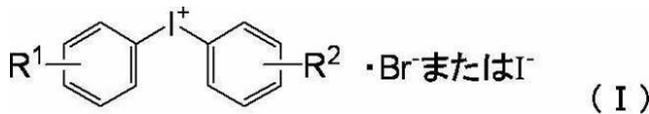
(54) 【発明の名称】 ジアリアルヨードニウム塩混合物とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表されるジアリアルヨードニウム塩を15種以上含むことを特徴とするジアリアルヨードニウム塩混合物。

【化1】



[式中、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、C<sub>8-20</sub>アルキル基を示す]

【請求項2】

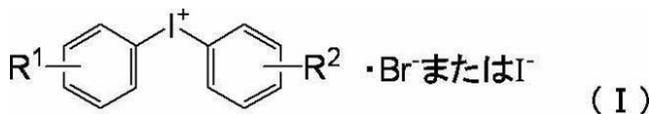
最も含有量の多いジアリアルヨードニウム塩(I)の割合が50質量%以下である請求項1に記載のジアリアルヨードニウム塩混合物。

【請求項3】

ジアリアルヨードニウム塩混合物を製造するための方法であって；

当該ジアリアルヨードニウム塩混合物が、式(I)で表されるジアリアルヨードニウム塩を15種以上含むものであり；

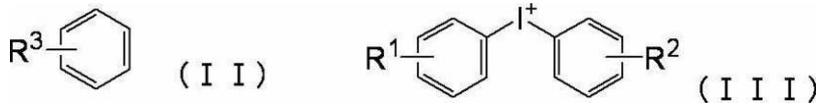
【化2】



[ 式中、 $R^1$ と $R^2$ は、それぞれ独立して、 $C_{8-20}$ アルキル基を示す ]

式 ( I I ) で表されるアルキルアリール化合物を 5 種以上含むアルキルアリール混合物から、式 ( I I I ) で表されるジアリールヨードニウム化合物を 1 5 種以上含むジアリールヨードニウム混合物を合成する工程と ;

【化 3】



[ 式中、 $R^3$ は $C_{8-20}$ アルキル基を示し ;  $R^1$ と $R^2$ は、前述したものと同義を示す ]

ジアリールヨードニウム化合物 ( I I I ) の混合物の溶液へ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物塩またはヨウ化物塩を加える工程 ;

を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

原料であるアルキルアリール混合物として、最も含有量の多いアルキルアリール化合物 ( I I ) の割合が 5 0 質量 % 以下であるものを用いる請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

ジアリールヨードニウム混合物に含まれるジアリールヨードニウム化合物 ( I I I ) のうち最も含有量の多いものの割合を 5 0 質量 % 以下とする請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ジアリールヨードニウム塩混合物と、ジアリールヨードニウム塩混合物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ジアリールヨードニウム化合物の塩は、重合開始剤として利用されている。例えば特許文献 1 ~ 5 には、重合開始剤として、様々な側鎖を有するジアリールヨードニウム化合物の  $B F_4$ 、 $P F_6$ 、 $S b F_6$  および  $A s F_6$  塩などが開示されている。その中には、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムの塩も含まれている。

【0 0 0 3】

ジアリールヨードニウム化合物の塩は、重合開始剤などとして使用すると、分解によりフェニル部分が遊離することがある。その結果、例えばベンゼンやトルエンなどが生成するが、これら化合物は発がん性といった毒性を有し、使用が制限されている。それに対して、長鎖アルキル基であるドデシル基に置換されているビス (ドデシルフェニル) ヨードニウム塩は、分解により生成するドデシルベンゼンの毒性が比較的低いといえるので、重合開始剤などへの適用が期待できる。

【0 0 0 4】

ところで、上記のとおりジアリールヨードニウム化合物の  $B F_4$  塩等は重合開始剤として使用されるが、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムの  $B F_4$  塩等はモノマーへの相溶性が低いという問題があった。かかる問題は、ポリマーを実験室レベルで小規模に製造する場合は重要ではないが、工業的な大量生産においては、製造効率の低下などにつながるので問題である。

【0 0 0 5】

なお、ジアリールヨードニウム化合物の  $B F_4$  塩等は、通常、ジアリールヨードニウム化合物とハロゲン化物イオンとの塩から合成される。かかるハロゲン化物塩としては、例えば特許文献 4 ~ 5 に開示されているビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムの塩化物塩がある。当該塩化物塩は、酢酸と無水酢酸の混合溶媒中、ドデシルベンゼンとヨウ素酸カリウムへ、硫酸と酢酸の混合物を滴下して反応させた後、塩化ナトリウム溶液を加えてから冷却して生じた固体を再結晶することにより製造されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

また、非特許文献 1 には、最後に臭化ナトリウム溶液またはヨウ化カリウム溶液を用いる以外は特許文献 4 ~ 5 と同様の方法で、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムの臭化物塩とヨウ化物塩を製造した例が記載されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 1 2 0 3 1 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 7 - 3 0 2 8 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 1 1 1 8 5 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 6 - 1 8 4 1 7 0 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 6 - 4 1 4 3 3 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 F.Marshall Beringer, 他 6 名, Journal of American Chemical Society (ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ), vol. 81, pp.342-351 (1959年)

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

上述したように、従来、ジアリールヨードニウム化合物の  $BF_4$  塩等は重合開始剤として使用されていた。

## 【 0 0 1 0 】

本発明者らは、より安全性の高いジアリールヨードニウム化合物の  $BF_4$  塩等として、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムの  $BF_4$  塩等を製造した。ところが、当該  $BF_4$  塩等はモノマーへの溶解性が悪く、ポリマーの工業的な大量生産には不適であった。そこで、当該  $BF_4$  塩等のモノマーへの溶解性を高めるために、長鎖アルキル基に置換されたジアリールヨードニウム化合物の混合物の  $BF_4$  塩等を製造しようとした。

## 【 0 0 1 1 】

しかし、長鎖アルキル基に置換されたジアリールヨードニウム化合物の混合物の  $BF_4$  塩等を製造しようとする、その前駆体である塩化物塩は結晶化しなかったために、貧溶媒による洗浄や再結晶などの簡便な方法で精製することができなかつた。それでは、工業的に大量生産することは難しい。

## 【 0 0 1 2 】

以上のとおり、ジアリールヨードニウム化合物の  $BF_4$  塩等には、重合開始剤として用いる場合にはモノマーに対する溶解性が要求される一方で、その前駆体の段階では、製造効率を高めるために結晶として得られる必要があるという、互いに相反する特性が求められる。また、当該  $BF_4$  塩等をポリマーの大量生産などで用いるためには、当該  $BF_4$  塩等自体が効率的に製造できるものである必要がある。

## 【 0 0 1 3 】

そこで本発明は、ジアリールヨードニウム化合物の  $BF_4$  塩等の前駆体であり、常温で結晶として得られ簡便な精製が容易であり効率的に製造できるものでありながら、 $BF_4$  塩等へ誘導した場合にはモノマーなどへの溶解性に優れるジアリールヨードニウム塩混合物と、その製造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 】

## 【 0 0 1 4 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を進めた。その結果、通常は着色し易かったり収率が低いといった理由から使用が避けられる臭化物塩またはヨウ化物塩とすれば、長鎖アルキル基に置換されたジアリールヨードニウム部分が混合物であっても結晶として得られ、効率的に製造できることを見出して、本発明を完成した。

10

20

30

40

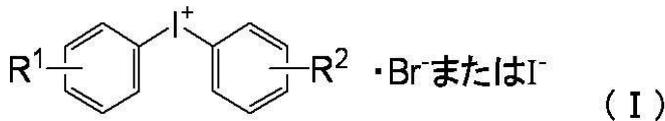
50

## 【 0 0 1 5 】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物は、式 ( I ) で表されるジアリールヨードニウム塩を 2 種以上含むことを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

## 【 化 1 】



[ 式中、 $R^1$ と $R^2$ は、それぞれ独立して、 $C_{8-20}$ アルキル基を示す ]

## 【 0 0 1 7 】

本発明において、「 $C_{8-20}$ アルキル基」とは、炭素数 8 ~ 20 の直鎖状または分枝鎖状の脂肪族炭化水素基をいう。炭素数が 8 以上であれば、毒性の強い低級アルキルベンゼンが分解により生成しない。一方、炭素数が 20 を超えると、ジアリールヨードニウム塩の混合物が結晶化し難くなり、精製が困難になるので、炭素数としては 20 以下が好ましい。当該基としては、例えば、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-オクタデシル、*n*-イコシル、メチルノニル、メチルデシル、メチルウンデシル、メチルドデシル、ジメチルオクチル、ジメチルノニル、ジメチルデシル、ジメチルウンデシル、エチルノニル、エチルデシル、エチルウンデシル、エチルドデシル等を挙げることができる。これらのうち、 $C_{9-18}$ アルキルが好ましく、 $C_{10-16}$ アルキルがより好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物としては、最も含有量の多いジアリールヨードニウム塩 ( I ) の割合が 50 質量% 以下であるものが好ましい。当該ジアリールヨードニウム塩混合物は、結晶として得られるものであることから生産性に優れる一方で、 $BF_4$ 塩等へ誘導した場合には常温で固体とならず、モノマーなどに対して優れた溶解性を示すという利点を有するものである。

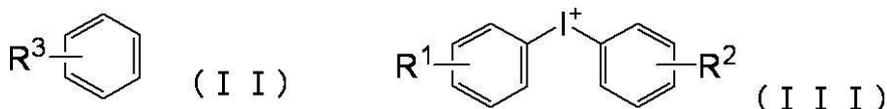
## 【 0 0 1 9 】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物の製造方法は、上記ジアリールヨードニウム塩を 2 種以上含む混合物を製造するものであり；

式 ( II ) で表されるアルキルアリール化合物を 2 種以上含むアルキルアリール混合物から、式 ( III ) で表されるジアリールヨードニウム化合物を 2 種以上含むジアリールヨードニウム混合物を合成する工程と；

## 【 0 0 2 0 】

## 【 化 2 】



[ 式中、 $R^3$ は $C_{8-20}$ アルキル基を示し； $R^1$ と $R^2$ は、前述したものと同義を示す ]

ジアリールヨードニウム化合物 ( III ) の混合物の溶液へ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物塩またはヨウ化物塩を加える工程を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

上記本発明方法においては、原料であるアルキルアリール混合物として、最も含有量の多いアルキルアリール化合物 ( II ) の割合が 50 質量% 以下であるものを用いることが好ましい。かかるアルキルアリール混合物を原料として用いれば、より確実に上記ジアリールヨードニウム塩混合物を結晶として得ることができるのに対して、当該ジアリールヨードニウム塩混合物を $BF_4$ 塩等へ誘導した場合には常温で固体とならず、モノマーなどに対して優れた溶解性を示すようになる。

## 【 0 0 2 2 】

上記本発明方法においては、ジアリールヨードニウム混合物に含まれるジアリールヨードニウム化合物 ( III ) のうち最も含有量の多いものの割合が 50 質量% 以下となるよ

10

20

30

40

50

うに調整することが好ましい。

【0023】

原料化合物の場合と同様に、かかる態様によれば、より確実に上記ジアリールヨードニウム塩混合物を結晶として得られ、また、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合においてモノマーなどへの溶解性の高いジアリールヨードニウム塩をより確実に製造することができる。

【発明の効果】

【0024】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩の混合物は、常温で結晶であることから、貧溶媒による洗浄や再結晶など工業的製造に適する簡便な方法で精製することができる。その上、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合には常温で固体にならないことからモノマーなどへの溶解性が高く、工業的な大量生産工程で用い得る触媒などとして大変優れている。また、本発明方法によれば、常温で結晶であり、また、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合におけるモノマーなどへの溶解性の高いジアリールヨードニウム塩の混合物を効率的に製造することができる。よって本発明は、重合開始剤の原料化合物などとして有用なジアリールヨードニウム塩混合物に関する技術として、産業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明方法で原料として用いたアルキルアリール化合物の混合物の $^1\text{H}$ -NMRチャートである。

【図2】ドデシルベンゼンの $^1\text{H}$ -NMRチャートである。

【図3】本発明に係るジアリールヨードニウム臭化物塩混合物の $^1\text{H}$ -NMRチャートである。

【図4】本発明に係るジアリールヨードニウムヨウ化物塩混合物の $^1\text{H}$ -NMRチャートである。

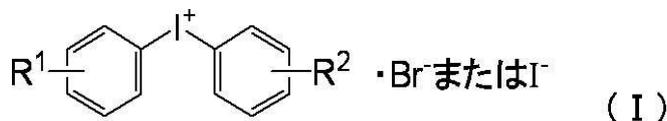
【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物は、下記ジアリールヨードニウム塩(I)を2種以上含む。

【0027】

【化3】



[式中、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、 $\text{C}_{8-20}$ アルキル基を示す]

【0028】

当該混合物は、常温で結晶であり、洗浄などの簡便な方法で精製できるものでありながら、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合には固体状にならないのでモノマーなどへの溶解性に優れる。

【0029】

特に、最も含有量の多いジアリールヨードニウム塩(I)の割合が50質量%以下であれば、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合におけるモノマーなどへの溶解性が向上する。当該割合としては、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。

【0030】

以上のとおり、本発明に係るジアリールヨードニウム塩(I)の混合物は、常温で結晶であるにもかかわらず、 $\text{BF}_4$ 塩等へ誘導した場合には固体状にならずモノマーなどへの溶解性に優れることから、重合開始剤を工業的に大量合成するための原料化合物として利用することができる。

【0031】

本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物の製造方法を、実施の順番に従って説明する。

10

20

30

40

50

## 【0032】

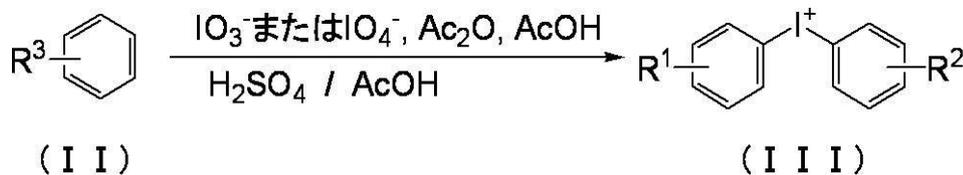
本発明方法では、まず、アルキルアリール化合物（I I）を2種以上含むアルキルアリール混合物から、ジアリールヨードニウム化合物（I I I）を2種以上含むジアリールヨードニウム混合物を合成する。

## 【0033】

より具体的には、例えば、無水酢酸と酢酸中、アルキルアリール化合物（I I）の混合物とヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩を混合し、さらに濃硫酸と酢酸の混合物を滴下することにより、ジアリールヨードニウムの硫酸塩の混合物を得る。

## 【0034】

## 【化4】



10

## 【0035】

本発明方法の原料化合物であるアルキルアリール化合物（I I）は、比較的シンプルな構造を有することから、市販のものがあれば購入して使用してもよいし、当業者公知の方法により市販化合物から合成してもよい。例えば、対応するアシルクロライドとベンゼンを用いてフリーデルクラフツ反応により、置換基として長鎖アシル基を有するベンゼン

20

## 【0036】

を合成した後、カルボニル基を還元することにより、容易にアルキルアリール化合物（I I）を合成することができる。

本発明方法では、原料化合物として、アルキルアリール化合物（I I）の混合物を用いる。目的化合物であるジアリールヨードニウム塩を混合物として得るためである。原料であるアルキルアリール混合物に含まれるアルキルアリール化合物（I I）の数は、特に制限されないが、当然2以上である。目的化合物であるジアリールヨードニウム塩混合物をBF<sub>4</sub>塩等へ誘導した場合におけるモノマー等への溶解性をより確実に高めるためには、アルキルアリール化合物（I I）の数を好適には5以上、より好適には10以上とする。一方、アルキルアリール化合物（I I）の数が過剰に多いと、目的化合物であるジアリールヨードニウム塩混合物が精製しても結晶状にならないおそれがあるので、アルキルアリール化合物（I I）の数を好適には50以下、より好適には40以下、さらに好適には30以下、さらに好適には25以下とする。

30

## 【0037】

原料であるアルキルアリール混合物に含まれる各アルキルアリール化合物（I I）の割合は適宜調整すればよいが、特定の化合物の含有量が突出していると、得られるジアリールヨードニウム塩が混合物であっても、BF<sub>4</sub>塩等へ誘導した場合に結晶化してしまうおそれがあり得る。そこで、最も含有量の多いアルキルアリール化合物（I I）の割合を50質量%以下にすることが好ましく、より好ましくは当該割合を30質量%以下とし、さらに好ましくは25質量%以下とする。

40

## 【0038】

本反応で使用するヨウ素酸塩としては、ヨウ素酸カリウム（KIO<sub>3</sub>）やヨウ素酸ナトリウム（NaIO<sub>3</sub>）を挙げることができる。

## 【0039】

本反応で使用する過ヨウ素酸塩としては、M<sup>1</sup>IO<sub>4</sub> [式中、M<sup>1</sup>はアルカリ金属を示す] または M<sup>2</sup>(IO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [式中、M<sup>2</sup>はアルカリ土類金属を示す] で表されるものを挙げることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムを挙げることができる。アルカリ土類金属としては、マグネシウムやカルシウムを挙げることができる。好適には過ヨウ素酸リチウム（LiIO<sub>4</sub>）、過ヨウ素酸カリウム（KIO<sub>4</sub>）、過ヨウ素酸ナトリウム（NaIO<sub>4</sub>）を用いる。

50

## 【 0 0 4 0 】

ヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩の使用量は、理論上はアルキルアリール混合物の 0.5 モル倍でよいが、好適には 0.3 モル倍以上、より好適には 0.4 モル倍以上で、好適には 1 モル倍以下、より好適には 0.8 モル倍以下を用いる。

## 【 0 0 4 1 】

アルキルアリール混合物とヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩を加える無水酢酸と酢酸の混合液における無水酢酸と酢酸の割合は適宜調整すればよいが、一般的には、質量比で無水酢酸/酢酸 = 2 / 1 ~ 1 / 2 の範囲とすればよい。

## 【 0 0 4 2 】

無水酢酸と酢酸の混合液の量も適宜調整すればよいが、例えば、アルキルアリール混合物とヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩の使用量に対して 1.2 質量倍以上、3 質量倍以下程度とすることができる。無水酢酸と酢酸の混合液の量が少な過ぎると反応液を攪拌し難くなるおそれがあり得る一方で、当該量が多過ぎると精製が困難になり得る。

## 【 0 0 4 3 】

本工程では、まず、無水酢酸および酢酸の混合物にアルキルアリール混合物とヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩を加え、混合する。当該混合液は、そのまま反応に付してもよいが、硫酸を添加することにより温度が上がるため、氷冷しておいてもよい。

## 【 0 0 4 4 】

次に、上記混合液へ硫酸を滴下する。ここで用いる硫酸は、希硫酸ではなく、濃硫酸と呼ばれるものである。硫酸の使用量は、アリール化合物に対して 0.5 モル倍以上、10.0 モル倍以下とすればよい。当該割合が 0.5 モル倍以上であれば、反応を十分に進行せしめることができる。一方、当該割合が 10.0 モル倍を超えると反応液の後処理や精製に時間や手間がかかる場合があり得るので、10.0 モル倍以下とすることが好ましい。当該割合としては、0.8 モル倍以上がより好ましい。0.8 モル倍以上であれば、目的化合物であるジアリールヨードニウム化合物 ( I I I ) をより確実に高収率で得ることが可能になる。より好適には 1 モル倍以上、3 モル倍以下である。滴下すべき硫酸は、酢酸などの溶媒で希釈してもよい。この際、希釈に用いる溶媒は、硫酸に対して 0.2 容量倍以上、5.0 容量倍以下程度とすることができる。

## 【 0 0 4 5 】

硫酸を滴下すると、反応液の温度が上昇して反応が過剰に進み、反応液が着色するおそれがあるので、滴下速度を調整したり或いは反応液を水冷したり氷冷するなどして、反応液の温度を 30 以上、60 以下程度となるように調節することが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

硫酸の滴下後は、反応を完了させるために、10 以上、100 以下程度で反応を継続することが好ましい。反応時間は特に制限されないが、1 時間以上、10 時間以下程度とすることができる。具体的な反応時間は、例えば、<sup>1</sup>H - NMR などアルキルアリール化合物 ( I I ) の消費を確認したり、或いは予備実験などで決定すればよい。

## 【 0 0 4 7 】

反応終了後の処理としては、常法を用いることができる。例えば、副生物や不純物などを除去するために水を加え、生成したジアリールヨードニウム化合物 ( I I I ) の混合物を有機溶媒で抽出すればよい。

## 【 0 0 4 8 】

反応液に水を加える際には、熱が生じるため、反応液を冷却したり、水を滴下するようにするとよい。また、水の使用量は、反応液に対して 50 容量%以上、500 容量%以下程度とすることが好ましい。水の量が少な過ぎると副生物等を十分に除けないおそれがあり、逆に水の量が多過ぎると生産性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 4 9 】

ジアリールヨードニウム混合物の抽出溶媒としては、当該混合物の溶解性に優れ且つ水と混和しないものであれば特に制限されないが、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの環状炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタ

10

20

30

40

50

ン、オクタン、イソオクタン、イソドデカンなどの鎖状炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル類などを用いることができる。得られた抽出液は、水、炭酸水素ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、硫酸水素ナトリウム水溶液などで洗浄してもよい。

【0050】

反応液中に含まれるジアリールヨードニウム化合物（*II*）の置換基である $R^1$ と $R^2$ は、原料混合物に含まれる何れかのアルキルアリール化合物（*I*）の置換基である $R^3$ と同一である。

【0051】

反応終了後、ジアリールヨードニウム化合物（*II*）は上記反応液や抽出液中に溶解しており、ヨードニウムイオンの状態で存在する。また、ジアリールヨードニウム化合物（*II*）をこの段階で単離するとすれば、上記反応液や抽出液に存在するアニオンとの塩の形で得られる。当該塩としては、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩が考えられる。

【0052】

次に、ジアリールヨードニウム化合物（*II*）の混合物の溶液へ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物塩またはヨウ化物塩を加え、ジアリールヨードニウムの臭化物塩またはヨウ化物塩である化合物（*I*）の混合物を得る。

【0053】

本反応で用いる臭化物塩またはヨウ化物塩のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムを挙げることができ、アルカリ土類金属としては、マグネシウムとカルシウムを挙げることができる。

【0054】

これら臭化物塩およびヨウ化物塩の中では、ヨウ化物塩を使用することが好ましい。本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物は、臭化物塩混合物よりもヨウ化物塩混合物の方が良好な収率で得られる。

【0055】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物塩またはヨウ化物塩は、水溶液として添加すればよい。使用する水溶液の濃度は特に制限されないが、5質量%以上、80質量%以下程度とすればよい。また、当該臭化物塩等の使用量も特に制限されず、ジアリールヨードニウム化合物（*II*）の混合物に対して過剰となるようにすればよい。

【0056】

アルカリ金属の臭化物塩等の水溶液を添加した後は、10分間以上、60分間以下程度攪拌した後、分液すればよい。上記水溶液を添加してから攪拌後、分液するという操作は、複数回繰り返してもよい。

【0057】

次いで、有機相を分取し、減圧濃縮したり、また、貧溶媒を添加して結晶を析出させた上で分離するなどすればよい。その前に、無水硫酸マグネシウムなどにより有機相を乾燥してもよい。

【0058】

有機相の減圧濃縮により得られる残渣は、主に本発明に係るジアリールヨードニウム塩（*I*）が複数含まれており、混合物であるにもかかわらず結晶状である。また、上述したように、本発明に係るジアリールヨードニウム塩（*I*）の混合物は、上記有機相に貧溶媒を添加しても結晶として得られる。これら結晶は、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの貧溶媒での洗浄や再結晶という極めて簡便な方法で、さらに精製することができる。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加

10

20

30

40

50

えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 ジアリアルヨードニウムの臭化物塩混合物の製造

炭素数 10 ~ 13 の長鎖アルキルで置換されたベンゼンの混合物であるアルケン L ( 新日本石油社製 , 平均分子量 : 241 ) を、GC - MS により分析し、各ピークの分子量を決定した。また、各ピークの面積比から、各成分の含有量を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

No.	ピーク(min)	分子式	分子量	ピーク面積比
1	8.31	Ph-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	218	3.4
2	8.41			2.6
3	8.63			2.5
4	9.06			2.5
5	9.45	Ph-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	232	13.0
6	9.59			6.3
7	9.88			6.5
8	10.38			5.8
9	10.73	Ph-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	246	8.5
10	10.80			8.0
11	10.99			6.0
12	11.36			6.1
13	12.02			5.4
14	12.37	Ph-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	260	8.0
15	12.50			5.0
16	12.76			3.7
17	13.27			3.4
18	14.15			3.2

【 0 0 6 2 】

上記結果のとおり、アルケン L には 18 種の長鎖アルキルベンゼンが含まれており、その含有量は最大でも 13.0% であった。

【 0 0 6 3 】

また、アルケン L の <sup>1</sup>H - NMR チャートを図 1 に示す。図 1 のとおり、2.3 ~ 2.7 ppm 付近には、ベンゼン環に直結しているメチレン基 ( - CH<sub>2</sub> - 基 ) またはメチン基 ( - CH < 基 ) のプロトンに由来する 3 つのブロードなピークが見られる。また、0.7 ~ 1.8 ppm 付近には、アルキル基中の上記以外のプロトンに由来する複雑なピークがある。比較のために、ドデシルベンゼン単独の <sup>1</sup>H - NMR チャートを図 2 に示す。図 2 のとおり、2.3 ~ 2.7 ppm 付近には、ベンゼン環に直結しているメチレン基 ( - CH<sub>2</sub> - 基 ) に由来するトリプレットがあるのみである。また、0.8 ~ 1.6 ppm 付近のピークは、図 1 に比べて非常にシンプルなものとなっている。以上のとおり、<sup>1</sup>H - NMR チャートからも、アルケン L は様々なアルキル基に置換されたベンゼンの混合物であることが分かる。

【 0 0 6 4 】

還流管、滴下ロート、窒素導入管および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、アルケン L ( 新日本石油社製 , 50.00 g )、ヨウ素酸カリウム ( 21.44 g )、無水酢酸 ( 51.00 g ) および酢酸 ( 99.04 g ) を加えた後、反応器内雰囲気窒素置換した。滴下ロートに濃硫酸 ( 29.46 g ) と酢酸 ( 20.20 g ) の混合物を入れ、窒素ガスを流通させながら、反応液温度が 40 を超えないように 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 40 で 2 時間攪拌した。その後、冷却しながら反応液へ水 ( 100.44 g ) を滴下した。さらに、反応液へヘキサン ( 100.68 g ) を加え、30 分間攪拌した。二層に分離した反応液から有機相を分取し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (

200.80 g) で洗浄した。別途、臭化カリウム (12.80 g) を水 (101.19 g) に溶解し、得られた臭化カリウム水溶液を当該有機相 (200.08 g) へ加え、30 分間攪拌し、二層に分離した反応液から有機相を得た。さらに別途、臭化カリウム (5.30 g) を水 (101.89 g) に溶解し、得られた臭化カリウム水溶液により当該有機相を洗浄した後、有機相を減圧濃縮した。得られた残渣は固体状であった。当該残渣にイソプロパノール (252.87 g) を加えて攪拌し、固体状物を濾取した。得られた固体状物をイソプロパノールで洗浄し、60 で減圧乾燥することにより、ジアリールヨードニウムの臭化物塩混合物を得た (収量: 15.50 g, 収率 22.5%)。得られた臭化物塩を<sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、図 3 のとおり、複数の側鎖アルキル基に基づく複雑なピークが見られ、混合物であることが分かる一方で、原料や副生物のピークはほとんど観察されずその純度は十分に高かった。

10

#### 【0065】

##### 実施例 2 ジアリールヨードニウムのヨウ化物塩混合物の製造

還流管、滴下ロート、窒素導入管および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、アルケン L (新日本石油社製, 150.06 g)、ヨウ素酸カリウム (66.56 g)、無水酢酸 (158.90 g) および酢酸 (150.26 g) を加えた後、反応器内雰囲気窒素置換した。滴下ロートに濃硫酸 (91.66 g) と酢酸 (60.16 g) の混合物を入れ、窒素ガスを流通させながら、反応液温度が 40 を超えないように 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 40 で 2 時間攪拌した。その後、冷却しながら、反応液へ水 (300.82 g) を滴下した。さらに、反応液へシクロヘキサン (150.42 g) を加え、30 分間攪拌した。二層に分離した反応液から有機相 (436.66 g) を得た。別途、ヨウ化ナトリウム (156.00 g) を水 (56.48 g) に溶解し、得られたヨウ化ナトリウム水溶液を有機相に加え、30 分間攪拌した。当該反応液を分液し、有機相 (460.00 g) を得た。当該有機相にメタノール (778.00 g) とエタノール (778.76 g) を加えたところ、析出物が生じた。得られた析出物を濾取し、エタノール (240.00 g) で洗浄した後、60 で減圧乾燥することにより、ジアリールヨードニウムのヨウ化物塩混合物を得た (収量: 114.64 g, 収率: 50.2%)。かかる結果のとおり、本発明に係るジアリールヨードニウム塩混合物としては、ヨウ化物塩混合物の方がより良好な収率で製造できる。得られたヨウ化物塩を<sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、図 4 のとおり、複数の側鎖アルキル基に基づく複雑なピークが見られ、混合物であることが分かる一方で、原料や副生物のピークはほとんど観察されずその純度は十分に高かった。

20

30

#### 【0066】

##### 実施例 3 ジアリールヨードニウムのヨウ化物塩混合物の製造

炭素数 10 ~ 13 の長鎖アルキルで置換されたベンゼンの混合物であるドデシルベンゼンソフトタイプ (東京化成社製, 平均分子量: 246.43) を、GC-MS により分析し、各ピークの分子量を決定した。また、各ピークの面積比から、各成分の含有量を算出した。結果を表 2 に示す。

#### 【0067】

【表 2】

No.	ピーク(min)	分子式	分子量	ピーク面積比
1	8.31	Ph-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	218	2.3
2	8.41			1.8
3	8.63			1.8
4	9.06			2.0
5	9.45	Ph-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	232	15.2
6	9.59			7.6
7	9.88			6.9
8	10.38			7.0
9	10.73	Ph-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	246	9.2
10	10.80			8.5
11	10.99			6.5
12	11.36			6.0
13	12.02	Ph-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	260	5.8
14	12.37			6.7
15	12.50			4.2
16	12.76			3.2
17	13.27			2.8
18	14.15			2.6

## 【 0 0 6 8 】

上記結果のとおり、ドデシルベンゼンソフトタイプには 18 種の長鎖アルキルベンゼンが含まれており、その含有量は最大でも 15.2% であった。

## 【 0 0 6 9 】

還流管、滴下ロート、窒素導入管および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ドデシルベンゼンソフトタイプ（東京化成社製，108.94 g）、ヨウ素酸カリウム（47.01 g）、無水酢酸（113.66 g）および酢酸（221.10 g）を加えた後、反応器内雰囲気窒素を窒素置換した。滴下ロートに濃硫酸（65.21 g）と酢酸（44.14 g）の混合物を入れ、窒素ガスを流通させながら、反応液温度が 40 を超えないように 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 40 で 2 時間攪拌した。その後、冷却しながら、反応液へ水（201.46 g）を滴下した。さらに、反応液へエチルシクロヘキサン（100.00 g）を加え、30 分間攪拌した。二層に分離した反応液を分液し、有機相（294.02 g）を得た。別途、ヨウ化ナトリウム（166.35 g）を水（109.28 g）に溶解し、得られたヨウ化ナトリウム水溶液を有機相に加え、30 分間攪拌した。当該反応液を分液し、有機相を得た。当該有機相にメタノール（546.84 g）とエタノール（547.71 g）を加えたところ、析出物が生じた。得られた析出物を濾取し、メタノール（150.91 g）で洗浄した後、60 で減圧乾燥することにより、ジアリアルヨードニウムのヨウ化物塩の混合物を得た（収量：70.25 g，収率：42.9%）。

## 【 0 0 7 0 】

## 比較例 1 ジアリアルヨードニウムの塩化物塩混合物の製造

還流管、滴下ロート、窒素導入管および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、アルケン L（新日本石油社製，20.02 g）、ヨウ素酸カリウム（8.88 g）、無水酢酸（12.084 g）および酢酸（39.972 g）を加えた後、反応器内雰囲気窒素を窒素置換した。滴下ロートに濃硫酸（12.00 g）と酢酸（8.138 g）の混合物を入れ、窒素ガスを流通させながら、反応液温度が 40 を超えないように 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 40 で 2.5 時間攪拌した。その後、冷却しながら、反応液へ水（50.10 g）を滴下した。さらに、反応液へシクロヘキサン（50.06 g）を加え、30 分間攪拌した。二層に分離した反応液を分液し、有機相（294.02 g）を得た。別途、塩化ナトリウム（2.91 g）を水（9.03 g）に溶解し、得られた塩化ナトリウム水溶液を有機相に加え、30 分間攪拌した。当該反応液を分液し、有機相を得た。さらに別途、塩化ナトリウム（2.81 g）を水（8.69 g）に溶解し、得られた塩化ナト

10

20

30

40

50

リウム水溶液で有機相を洗浄した後、有機相から溶媒を減圧留去した。

【0071】

しかし、得られた残渣は固化しなかったことから、貧溶媒による洗浄など簡便な方法で精製することはできなかった。

【0072】

実施例4 過ヨウ素酸ナトリウムを用いたジアリールヨードニウム化合物の製造

還流管、滴下ロート、窒素導入管および温度計を備えた4つ口フラスコに、アルケンL (新日本石油社製, C<sub>10-13</sub>アルキル基に置換されたベンゼン化合物の混合物, 分子量: 241, 4.93g)、過ヨウ素酸ナトリウム (NaIO<sub>4</sub>, 2.14g)、無水酢酸 (4.09g) および酢酸 (4.01g) を加えた後、反応器内雰囲気窒素置換した。滴下ロートに濃硫酸 (2.94g) と酢酸 (2.00g) の混合物を入れ、反応液温度が40を超えないように、1時間かけて滴下した。滴下終了後、50で5時間攪拌した。その後、冷却しながら、反応液へ水 (5.01g) を滴下した。さらに、反応液へシクロヘキサン (5.00g) を加え、30分間攪拌した。二層に分離した反応液から有機相 (15.76g) を得た。別途、ヨウ化ナトリウム (1.50g) を水 (2.98g) に溶解し、得られたヨウ化ナトリウム水溶液を有機相に加え、30分間攪拌した。当該反応液を分液し、得られた有機相にメタノール (50.34g) を加えると、晶析が起こった。得られた結晶を、内径47mmの加圧濾過機を用いて0.14MPaGの圧力を負荷した加圧濾過により溶液から分離した。その際の濾過時間は9.5秒間であり、得られた濾液の量は55.4gであり、濾過速度は12166kg/h・m<sup>2</sup>であった。得られた結晶をメタノール (10.34g) で洗浄し、60で減圧乾燥することにより、ジアリールヨードニウム化合物の結晶を得た (収量: 4.50g, 収率: 60.4%)。

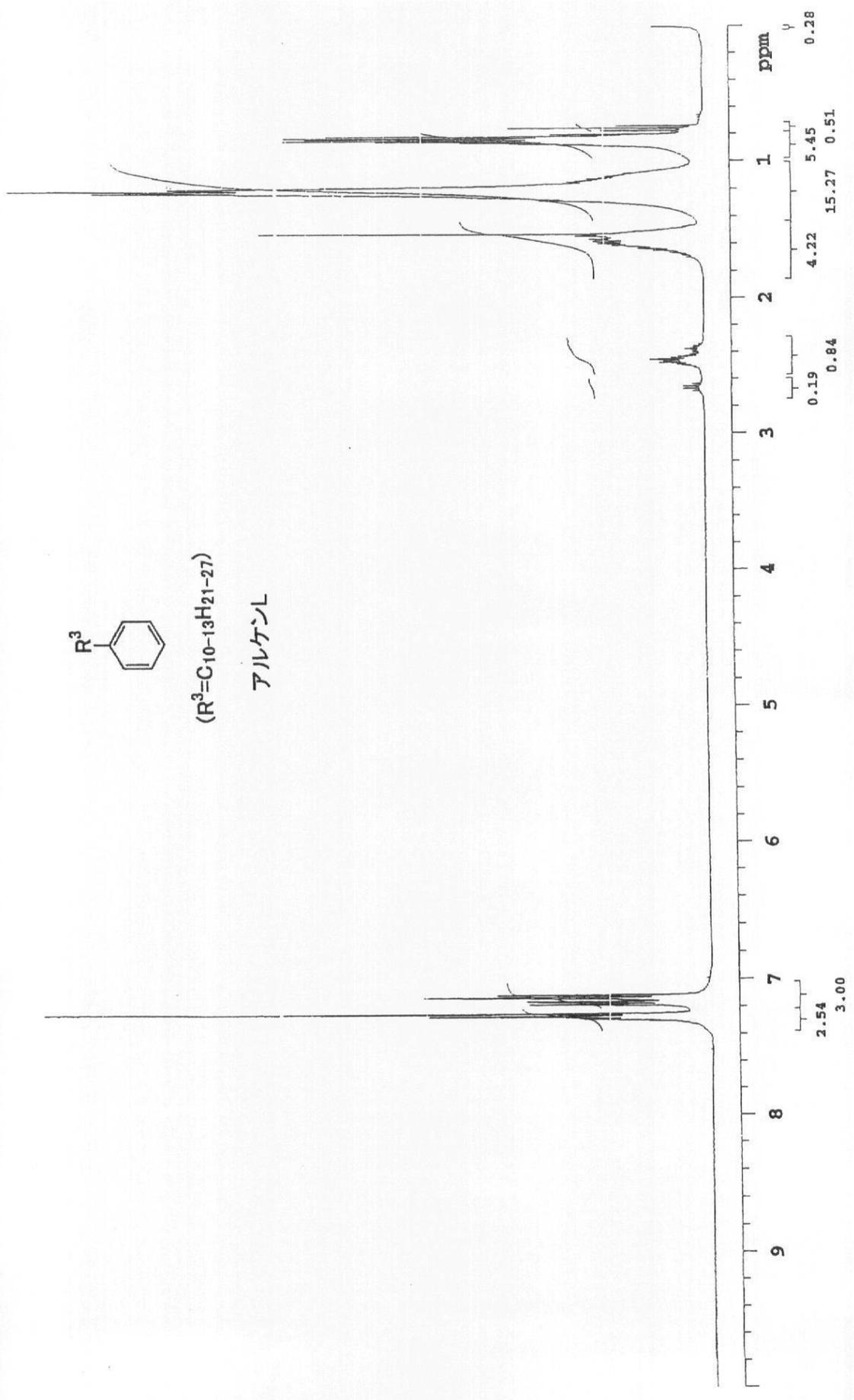
【0073】

得られた結晶の一部を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、副生物であるパラヨードドデシルベンゼンの存在は認められなかった。

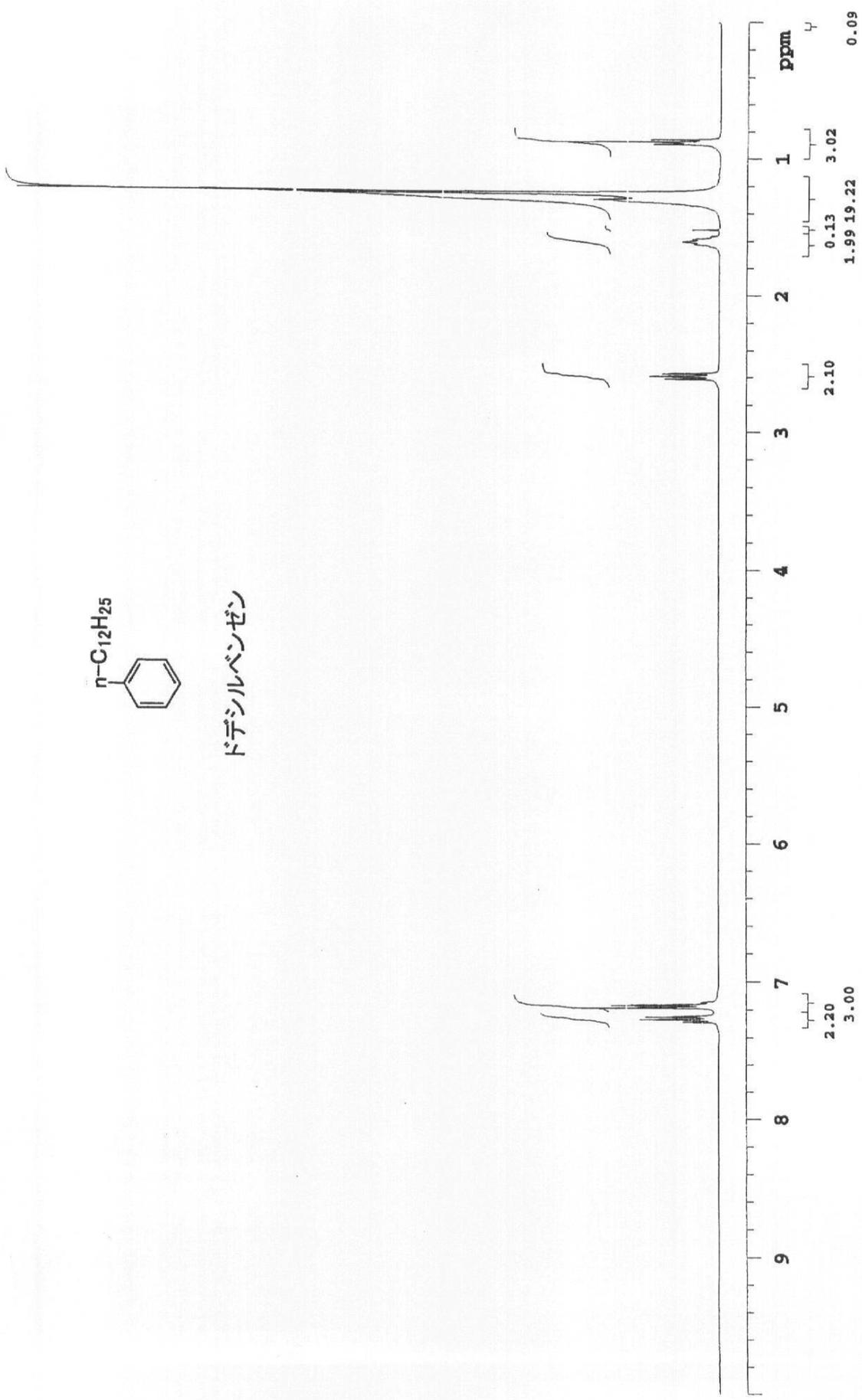
10

20

【 図 1 】



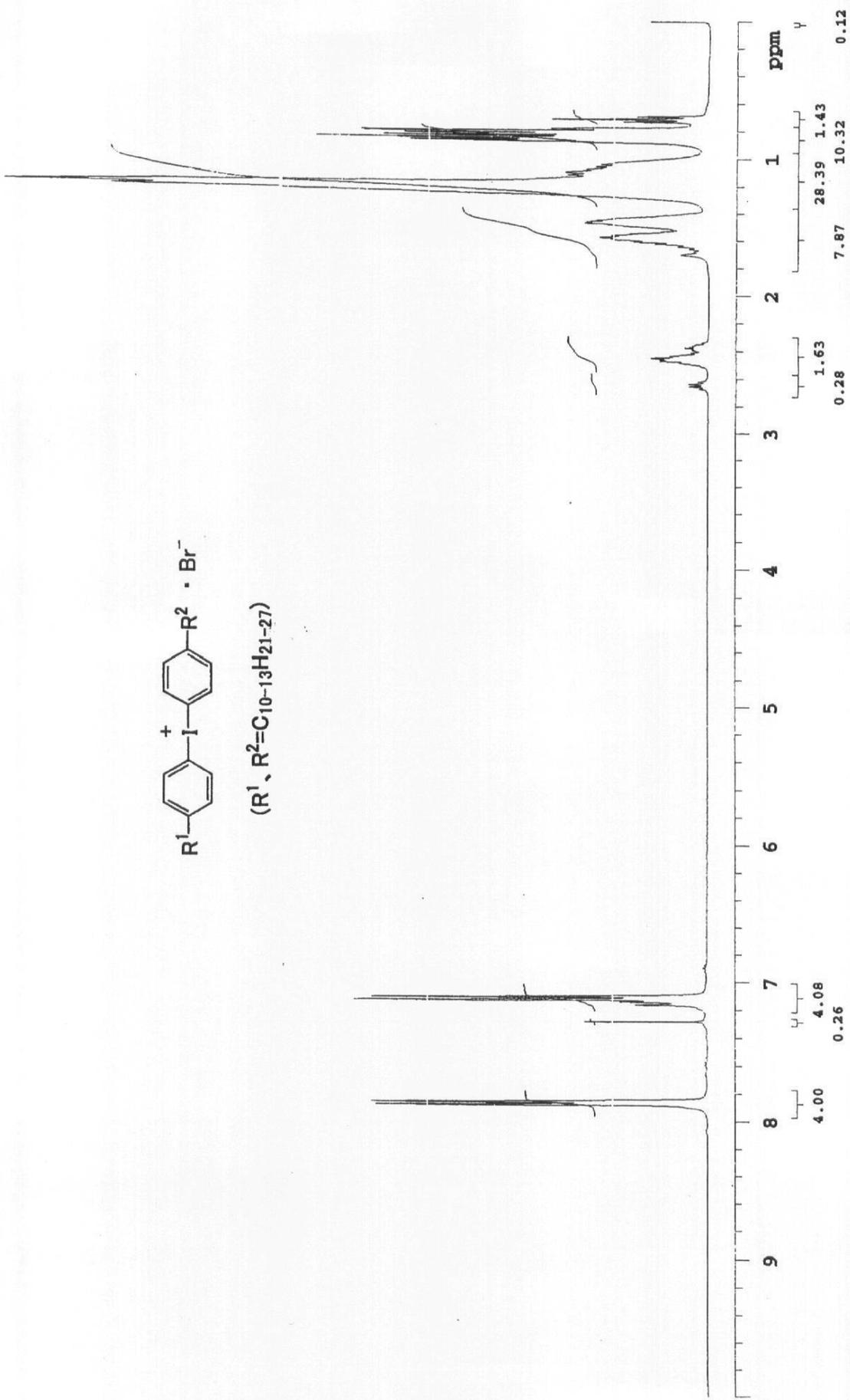
【 図 2 】



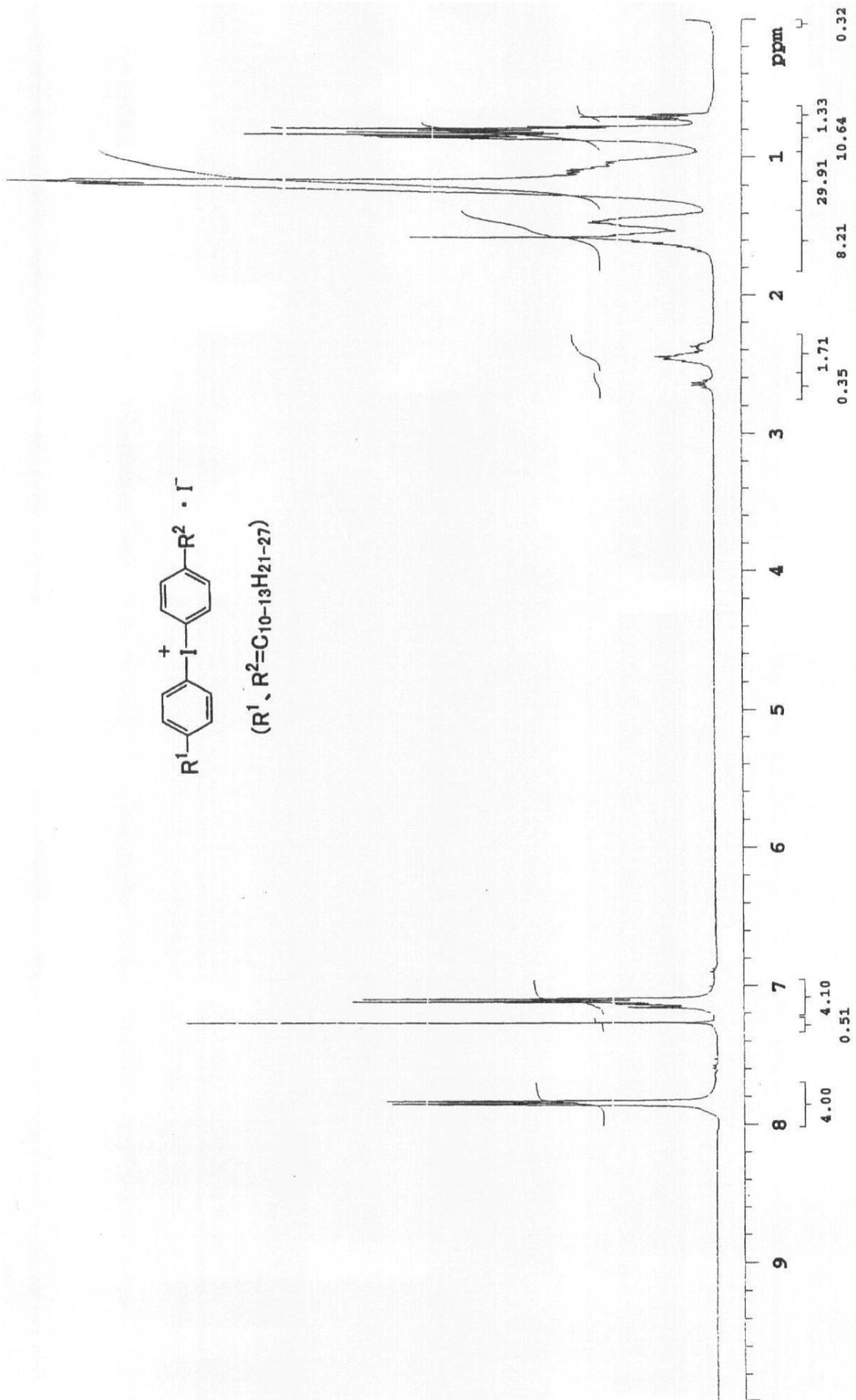
【 3 】



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=C<sub>10-13</sub>H<sub>21-27</sub>)



【 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 智章  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 Journal of the American Chemical Society, 1959年, Vol. 81, 342-351

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 25/02

C07C 17/26

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )