

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/048098

発行日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(43) 国際公開日 平成14年6月20日(2002.6.20)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 317/06
B01J 31/02
C07B 61/00
C07C 45/69
C07C 47/445

F I

C O 7 C 317/06
 B O 1 J 31/02 1 O 3 Z
 C O 7 B 61/00 3 O O
 C O 7 C 45/69
 C O 7 C 47/445

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2002-549631 (P2002-549631)	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団
(21) 国際出願番号	PCT/JP2001/010978		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 国際出願日	平成13年12月14日(2001.12.14)	(74) 代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀
(31) 優先権主張番号	特願2000-381537 (P2000-381537)	(72) 発明者	石原 一彰 日本国愛知県江南市般若町東山78番
(32) 優先日	平成12年12月15日(2000.12.15)	(72) 発明者	山本 尚 愛知県名古屋市昭和区山手通一丁目17番 1号B402号室
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-381539 (P2000-381539)		
(32) 優先日	平成12年12月15日(2000.12.15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-283216 (P2001-283216)		
(32) 優先日	平成13年9月18日(2001.9.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-283217 (P2001-283217)		
(32) 優先日	平成13年9月18日(2001.9.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン及びその金属塩、並びにそれらの製造法

(57) 【要約】

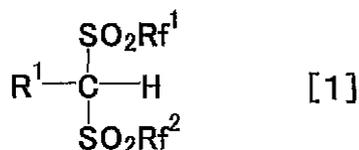
従来合成が困難とされてきた嵩高いアリール基や電子求引性アリール基をもつ様々なアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを高効率で製造する方法や、不斉触媒、各種機能性材料等への幅広い応用が可能な新規アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンや、これらの金属塩、を提供し、優れた触媒を提供するものである。アリールハロメタンとトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウムとを反応させ、次いで生成したアリールメチルトリフロンを t - B u L i 等と反応させ、得られるアリールメチルトリフロンのリチウム塩をトリフルオロメタンスルホン酸無水物と反応させることにより、ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタン、{ 4 - （ペンタフルオロフェニル） - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル } ビス（トリフリル）メタン等のアリールビス（トリフルオロメチルスルホニル）メタンを高収率で得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式 [1] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン。

(化学式 1)



(式 [1] 中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基 (但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項 2】

R^1 が、ナフチル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、4 - (トリフルオロメチル) フェニル基、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロビフェニル基であることを特徴とする請求項 1 記載の一般式 [1] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン。

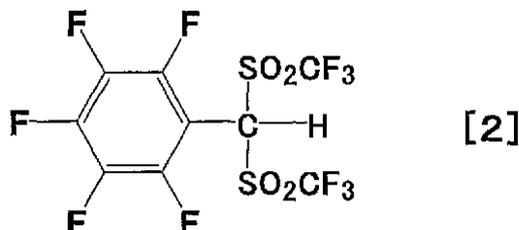
【請求項 3】

Rf^1 及び Rf^2 が共にトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 1 記載の一般式 [1] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン。

【請求項 4】

式 [2] で表されるペンタフルオロフェニルビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタン又はそのパラ位置換体。

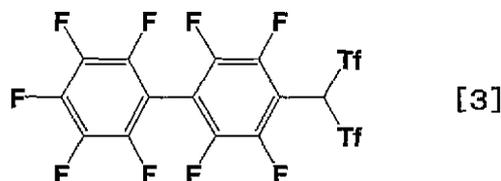
(化学式 2)



【請求項 5】

式 [3] で表される { 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス (トリフルル) メタン又はその 4 位置換体。

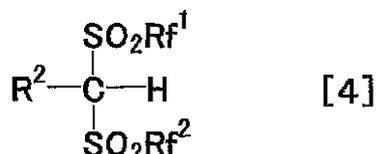
(化学式 3)



【請求項 6】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることを特徴とする一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

(化学式 4)



(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立して

パーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項 7】

アリアルハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

【請求項 8】

触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 7 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

10

【請求項 9】

溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 7 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法。

【請求項 10】

アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンに対して、1.7 ~ 2.4 当量の有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤を反応させることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法。

【請求項 11】

アリアルハロメタンが、ベンジルブロミド、2 - ブロモメチルナフタレン、1 - クロロメチルナフタレン、2, 4, 6 - トリメチルフェニルメチルクロリド、4 - (トリフルオロメチル)フェニルメチルブロミド、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル)フェニルメチルブロミド、ペンタフルオロフェニルメチルブロミド、又は 4 - (ブロモメチル)パーフルオロピフェニルであることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

20

【請求項 12】

パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

【請求項 13】

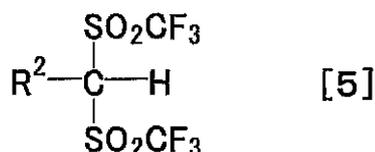
アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

30

【請求項 14】

一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンが、一般式 [5] で表されるアリアルビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンであることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

(化学式 5)



40

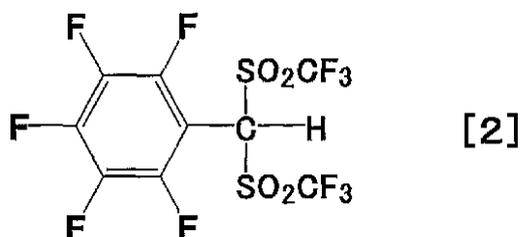
(式 [5] 中、R² は置換又は非置換のアリアル基を示す。)

【請求項 15】

一般式 [5] で表されるアリアルビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンが、式 [2] で表されるペンタフルオロフェニルビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンであることを特徴とする請求項 14 記載の一般式 [4] で表されるアリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法。

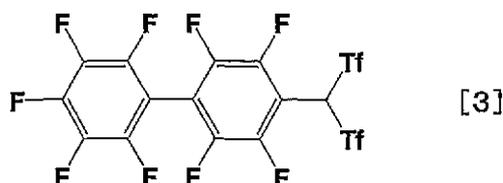
(化学式 6)

50



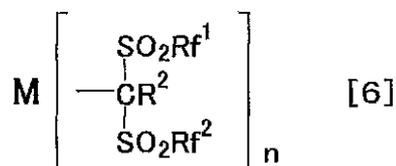
【請求項 16】

一般式 [5] で表されるアリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンが、式 [3] で表される {4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルル)メタンであることを特徴とする請求項 14 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法。
(化学式 7)



【請求項 17】

一般式 [6] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。
(化学式 8)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。)

【請求項 18】

遷移金属元素が、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム又はハフニウムから選ばれるいずれかの金属元素であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

【請求項 19】

Rf^1 及び Rf^2 が共にトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

【請求項 20】

R^2 が、フェニル基、ナフチル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロビフェニル基であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

【請求項 21】

アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が、フェニルビス(トリフルル)メタンの金属塩、2-ナフチルビス(トリフルル)メタンの金属塩、1-ナフチルビス(トリフルル)メタンの金属塩、2,4,6-トリメチルフェニルビス(トリフルル)メタンの金属塩、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルル)メタンの金属塩、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルル)メタンの金属塩、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルル)メタンの金属塩、又は {4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルル)メ

タンの金属塩であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

【請求項 22】

ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩が、スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド又はリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドであることを特徴とする請求項 21 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

【請求項 23】

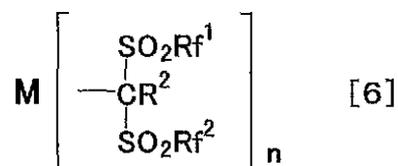
{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタンの金属塩が、スカンジウム(III){4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチド又はリチウム{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチドであることを特徴とする請求項 21 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

10

【請求項 24】

一般式 [6] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、金属の水酸化物とを中和反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

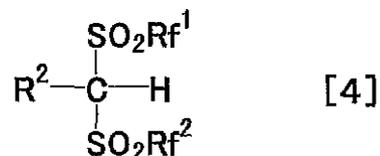
(化学式 9)



20

(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式 10)



30

(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項 25】

金属の水酸化物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれる金属の水酸化物であることを特徴とする請求項 24 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

40

【請求項 26】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項 24 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 27】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在

50

下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 2 6 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 2 8】

触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 2 7 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 2 9】

溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 2 7 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 3 0】

パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 2 6 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。 10

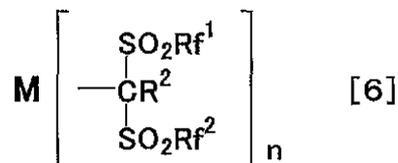
【請求項 3 1】

アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 2 6 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 3 2】

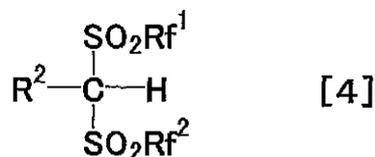
一般式 [6] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、遷移金属の塩又は酸化物とを加熱還流することにより反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。 20

(化学式 1 1)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、 M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、 n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。) 30

(化学式 1 2)



(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。) 40

【請求項 3 3】

遷移金属の塩又は酸化物が、ランタノイド金属塩又はスカンジウム酸化物であることを特徴とする請求項 3 2 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 3 4】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項 3 2 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩 50

の製造方法。

【請求項 35】

アリアルハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 34 記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 36】

触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 35 記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 37】

溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 35 記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。 10

【請求項 38】

パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 34 のいずれか記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

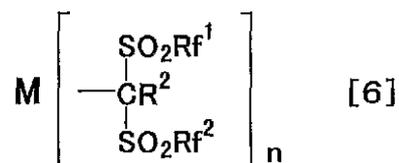
【請求項 39】

アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 34 記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 40】 20

一般式 [6] で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩と、金属種の異なる金属のハロゲン化物とを反応させることを特徴とするアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

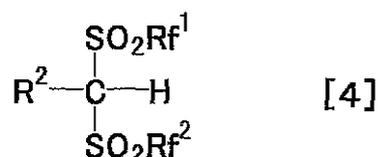
(化学式 13)



30

(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリアル基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式 14)



40

(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリアル基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項 41】

一般式 [6] で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が、アリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの銀塩であることを特徴とする請求項 40 記載のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 42】

アリアルハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロト 50

ン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンを用いることを特徴とする請求項 4 0 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 4 3】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 4 2 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 4 4】

触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 4 3 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 4 5】

溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 4 3 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 4 6】

パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 4 2 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

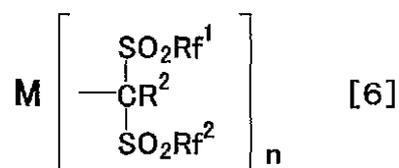
【請求項 4 7】

アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 4 2 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

【請求項 4 8】

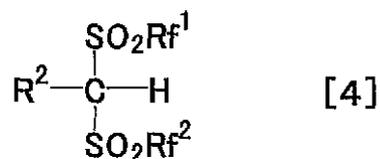
一般式 [6] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンと、炭酸銀とを遮光下で反応させることを特徴とするアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩の製造方法。

(化学式 1 5)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式 1 6)



(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項 4 9】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で

10

20

30

40

50

表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項48記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項50】

アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項49記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項51】

触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項50記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

10

【請求項52】

溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項50記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項53】

パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項49記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

【請求項54】

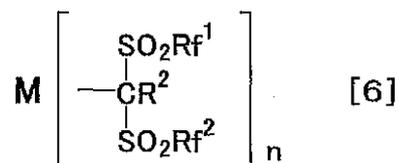
アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項49記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

20

【請求項55】

一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を有効成分とする触媒。

(化学式17)



30

(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

【請求項56】

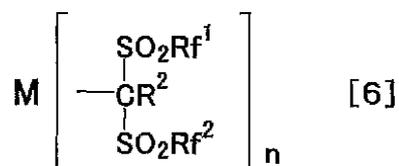
ルイス酸触媒であることを特徴とする請求項55記載の触媒。

【請求項57】

一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を有効成分とする触媒を用いる有機化合物の合成方法であって、前記触媒の存在下、触媒反応を溶媒中で行うことを特徴とする有機化合物の合成方法。

40

(化学式18)



(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

50

【請求項 58】

触媒反応が、ベンゾイル化反応、ディールス - アルダー反応、アルドール型反応、フリーデル - クラフツ型反応、マンニッヒ型反応、グリコシル化反応、エステル化反応、エン反応、カチオン重合反応又はアリル化反応であることを特徴とする請求項 57 記載の有機化合物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、トリフリル源としての求電子反応剤として、トリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウムとトリフルオロメタンスルホン酸無水物とを用いたアリールビス(トリフリル)メタン等のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法や、かかる製造法により得られるペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンや{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタン等の新規なアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンに関する。また、本発明は、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩、すなわち金属アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドや、かかる化合物の製造方法や、かかる化合物を有効成分とするルイス酸触媒等の触媒や、かかる触媒を用いた有機化合物の合成方法に関する。

背景技術

トリフルオロメタンスルホニル(-SO₂CF₃; トリフリル, Tf)基は最も強い電子求引性基の一つとして知られており、その位のプロトン酸性を高める働きがある(J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974、Synthesis, 691, 1997、J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994)。例えば、ビス(トリフリル)メタン(CH₂Tf₂; pK_a(H₂O) = -1)(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984)やフェニルビス(トリフリル)メタン(PhCHTf₂; pK_a(MeCN) = 7.83)(J. Org. Chem. 63, 7868, 1998)は酸化力のない強酸である。Koppelらによって見積もられた固有酸性度G_ac_id(気体状態)は次のようになっている(J. Am. Chem. Soc. 116, 3047, 1994): MeSO₃H(315.0) < CH₂Tf₂(310.5) < PhCHTf₂(310.3) < TfOH(299.5) < NHTf₂(291.8) < CHTf₃(289.0)。これらの揮発性の結晶性固体は有機金属ヒドリドをプロトン化してカチオン性有機金属ジヒドリドを調製する際の反応剤となることが知られている(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1675, 1987、Inorg. Chem. 27, 1593, 1988、Inorg. Chem. 27, 2473, 1988、Organometallics 9, 1290, 1990)。これらのことから、上記フェニルビス(トリフリル)メタン等のアリールビス(トリフリル)メタンにおける芳香族基の立体及び電子的効果は、そのプレステッド酸性やそれらの有機金属錯体の特性に大きな影響を与えることが期待される。

上記フェニルビス(トリフリル)メタンの合成法としては、従来、二つの方法が知られている(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973、Heteroatom Chem. 5, 9, 1994、J. Fluorine Chem. 64, 47, 1993、J. Fluorine Chem. 106, 139, 2000)。一つの方法は、ベンジルマグネシウムクロリドとトリフリルフルオリドとの反応によりフェニルビス(トリフリル)メタンを合成する方法であり(40%収率)(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973)、もう一つの方法は、ヨードベンゼンビス(トリフリルメチド)とベンゼンとの光反応である(61%収率)(Heteroatom Chem. 5, 9, 1994)。前者は入手困難なトリフリルフルオリドガス(bp = -21)をトリフリル源として必要とし、後者は反応剤であるベンゼンを溶媒として大過剰に必要とする。また、後者の場合、フルオロベンゼンのような電子求引基をもつアレンとの光反応ではアリールビス(トリフリル)メタンは形成されない。

10

20

30

40

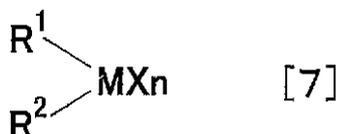
50

他方、Hendricksonらによりベンジルトリフロンの合成方法が報告されている (J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974、Synthesis, 691, 1997、J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994) が、芳香族基が電子求引基で非活性化されている場合にはアリールメチルトリフロンを収率よく合成できないという問題点があった (Synthesis, 691, 1997)。

また、有機合成の面において最もよく使用されている触媒として、ルイス酸触媒が知られている。このルイス酸触媒は有機化合物の特定の官能基と会合し、複合体を作り、そして特定の反応だけを行うように仕立て上げることが出来る。ルイス酸とは反応する相手から電子対を受容するものをいう。有機化合物には一般に官能基を有し、かかる官能基は大抵がルイス塩基であり、ルイス酸とお互いに引きつけあう。このようにしてデザインされたルイス酸触媒は有機化合物の官能基とコンプレックスを作って、起こって欲しい反応へとまっすぐに導いて行く。このような点からして、ルイス酸触媒は人工の酵素にもたとえられるが、従来のルイス酸触媒は酵素を用いた場合のように反応性や選択性はそれ程高くはなく、十分なものではなかった。そのため、優れた選択性や反応性を有し、さらには温和な条件下で反応が可能なルイス酸触媒が求められていた。

従来、ルイス酸触媒としては、一般式 $M [R^f SO_2 - N - SO_2 R^{f'}]_n$ あるいは $M [R^f SO_2 - N - SO_2 R^{f'}]_n \cdot m H_2 O$ (R^f 及び $R^{f'}$ は、炭素原子数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基を表し、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類、アルミニウム、ガリウム、イリジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルルから選ばれた元素を表し、n は該当する金属の原子価と同数の整数を表し、m は 0.5 ~ 20 の自然数を表す) で示される化合物からなるルイス酸触媒 (特開平 7 - 246338 号公報) や、次式

(化学式 1)



[式 [7] 中、X は $-N(Tf^1)Tf^2$ [Tf^1 は $-SO_2 R^{f1}$ を表し、 Tf^2 は $-SO_2 R^{f2}$ (R^{f1} および R^{f2} はそれぞれ独立にフッ素原子またはパーフルオロアルキル基を表す。)] を表し、 R^1 は置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基、 $-OR^3$ または $-N(Tf^3)R^4$ を表し、 R^2 は置換もしくは非置換のシクロペンタジエニル基、 $-OR^5$ または $-N(Tf^4)R^6$ [Tf^3 は $-SO_2 R^{f3}$ を表し、 Tf^4 は $-SO_2 R^{f4}$ (R^{f3} および R^{f4} はそれぞれ独立にフッ素原子またはパーフルオロアルキル基を表す。)] を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に低級アルキル基を表すか、または、 R^3 および R^5 、 R^3 および R^6 、 R^4 および R^5 、あるいは、 R^4 および R^6 がいっしょになって 2 価の基を形成する。] を表し、M はアルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレンまたはテルルから選ばれる元素を表し、n は該当する M の原子価 - 2 の整数を表し、 $-N(Tf^1)Tf^2$ 、 $-N(Tf^3)R^4$ または $-N(Tf^4)R^6$ の少なくとも 1 つを有する。] で示されるルイス酸触媒 (特開平 9 - 57110 号公報) などが知られている。

また上記の他、一般式 $M^+(X_1^-)_q$ (式中、M は周期律表 I I I A 族から V B 族の元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を表し、 X_1 はハロゲン原子を表し、q は M の原子価数と同一の整数を表す。) で示される金属ハロゲン化物と四級塩型陰イオン交換樹脂とから成る、水共存下でも使用できる高活性なルイス酸触媒 (特開平 9 - 262479 号公報) や、次式 $[(R^f SO_2)_3 C]_n M_2$ (但し、 R^f は炭素数 1 以上のパーフルオロアルキル基を、 M_2 は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類を含む遷移金属、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルルから選ばれる元素を表す。n は M_2 の原子価と同数の整数を表す。) で示される、トリス (パーフルオロア

ルキルスルホニル)メチドの金属塩からなる酸触媒(特開2000-219692号公報)も高活性な酸触媒として開示されている。

従来、トリフルリル基をもつ有機酸として、 TfOH 、 Tf_2NH 、 Tf_2CH_2 、 Tf_3CH が既に知られているが、これらの分子は化学修飾が容易ではなく分子に新たな機能を持たせることが困難である。そのため、医薬品、農薬、不斉触媒、各種機能性材料などを製造する際の原料として相応しいものとはいえなかった。また、近年、医薬や農薬の分野でキラルテクノロジーとか、キラルインダストリーと言われている不斉合成を容易に行うことができる触媒の開発が医薬品、農薬、各種機能性材料等の開発や応用の面で期待されている。

本発明の課題は、従来その合成が困難とされてきた嵩高いアリール基や電子求引性アリール基をもつ様々なアリールビス(トリフルリル)メタン等のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを簡便に高効率で製造することができる方法や、不斉触媒、各種機能性材料等への幅広い応用が可能なペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンや{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルリル)メタン等の新規なアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを提供することや、かかるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いた、優れた選択性や反応性を有し、さらに温和な条件下で反応することができ、かつ様々なアリール基を導入することができるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩、すなわち金属アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドの製造方法や、かかる製造方法により得られる金属アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドや、かかる化合物からなるルイス酸触媒等の触媒や、かかる触媒を用いての有機化合物の合成方法を提供することにある。

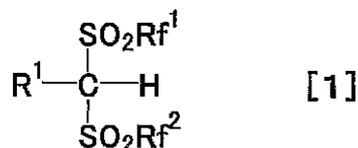
発明の開示

本発明者らは、入手容易なアリールハロメタンを出発原料に用い、トリフルリル源としての求電子反応剤にトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム(TfNa)を用いて、10mol%のテトラブチルアンモニウムヨウ化物触媒の存在下にプロピオニトリルを溶媒として加熱還流することにより求核置換反応を行ってアリールメチルトリフルオロメチルスルホンを高収率で生成せしめ、生成したアリールメチルトリフルオロメチルスルホンに対して2.2当量のtert-ブチルリチウム(t-BuLi)と1.1当量のトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf_2O)とを順次加えることにより、アリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンが高収率で生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

更に、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究し、上記記載の方法と同様に TfNa と Tf_2O を用いることによりペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンを合成し、得られたペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンを酸化スカンジウム(Sc_2O_3)と水中で加熱還流することによりスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メチドを製造し、かかる化合物をルイス酸触媒としてメントールと安息香酸無水物とのベンゾイル化反応や、メタクロレインとシクロペンタジエンとのディールス-アルダー(Diels-Alder)反応に用いたところ、既存のルイス酸より優れた触媒活性を有することを確認し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下の一般式[1]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタン

(化学式2)



(式[1]中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基(但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)(請求項1)や、 R^1 が、ナフチル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニ

10

20

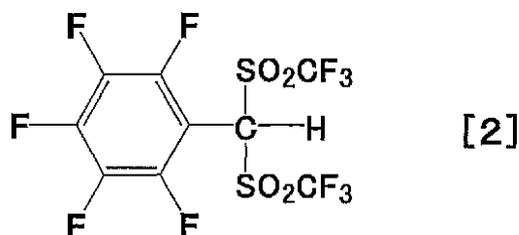
30

40

50

ル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロビフェニル基であることを特徴とする請求項1記載の一般式[1]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタン(請求項2)や、 Rf^1 及び Rf^2 が共にトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項1記載の一般式[1]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタン(請求項3)や、式[2]で表されるペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン又はそのパラ位置換体

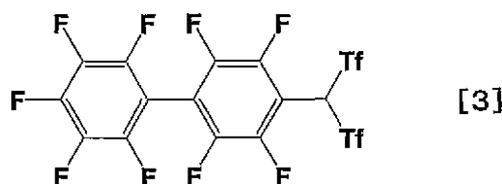
(化学式3)



10

(請求項4)や、式[3]で表される{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルル)メタン又はその4位置換体

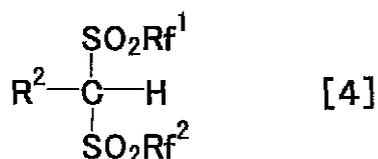
(化学式4)



20

(請求項5)に関する。

また、本発明は、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることを特徴とする一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法(化学式5)



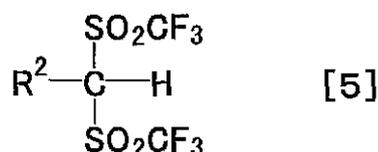
30

(式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)(請求項6)や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項6記載の一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法(請求項7)や、触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項7記載の一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法(請求項8)や、溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項7記載の一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法(請求項9)や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンに対して、1.7~2.4当量の有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤を反応させることを特徴とする請求項6記載の一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法(請求項10)や、アリールハロメタンが、ベンジルプロミド、2-プロモメチルナフタレン、1-クロロメチルナフタレン、2,4,6-トリメチルフェニルメチルクロリド、4-(トリフルオロメチル)フェニルメチルプロミド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチルプロミド、ペンタフルオロフェニルメチルプロミド、又は4-(プロモメチル)パーフルオロビフェニルであることを特徴とする請求項6記載の一般

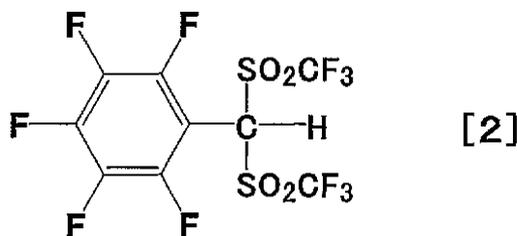
40

50

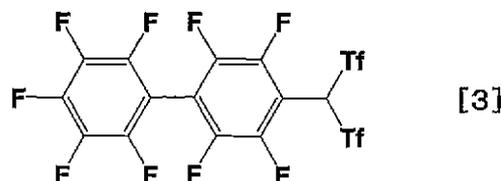
式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (請求項 1 1) や、パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (請求項 1 2) や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (請求項 1 3) や、一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンが、一般式 [5] で表されるアリールビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンであることを特徴とする請求項 6 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (化学式 6)



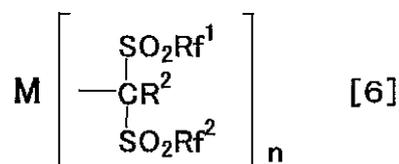
(式 [5] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基を示す。) (請求項 1 4) や、一般式 [5] で表されるアリールビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンが、式 [2] で表されるペンタフルオロフェニルビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンであることを特徴とする請求項 1 4 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (化学式 7)



(請求項 1 5) や、一般式 [5] で表されるアリールビス (トリフルオロメチルスルホニル) メタンが、式 [3] で表される { 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル } ビス (トリフルル) メタンであることを特徴とする請求項 1 4 記載の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造法 (化学式 8)



(請求項 1 6) に関する。
本発明は、一般式 [6] で表されるアリールビス (パーフフルオロアルキルスルホニル) メタンの金属塩 (化学式 9)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、 M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金

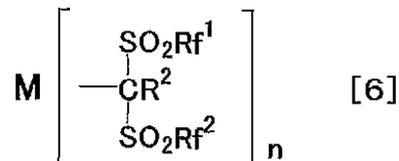
属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。) (請求項17) に関し、遷移金属元素が、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム又はハフニウムから選ばれるいずれかの金属元素であることを特徴とする請求項17記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項18)や、 Rf^1 及び Rf^2 が共にトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項17記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項19)や、 R^2 が、フェニル基、ナフチル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロビフェニル基であることを特徴とする請求項17記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項20)や、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が、フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、2-ナフチルビス(トリフリル)メタンの金属塩、1-ナフチルビス(トリフリル)メタンの金属塩、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、又は{4-(ペンタフルオロフェニル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタンの金属塩であることを特徴とする請求項17記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項21)や、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド又はリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドであることを特徴とする請求項21記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項22)や、{4-(ペンタフルオロフェニル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチド又はリチウム{4-(ペンタフルオロフェニル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチドであることを特徴とする請求項21記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩(請求項23) に関する。

10

20

30

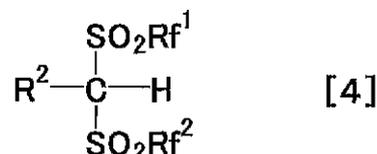
また、本発明は、一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、金属の水酸化物とを中和反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法 (化学式10)



40

(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式11)



(式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立して

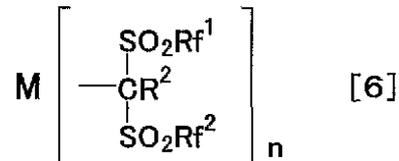
50

パーフルオロアルキル基を示す。) (請求項 24) や、金属の水酸化物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれる金属の水酸化物であることを特徴とする請求項 24 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 25) や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項 24 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 26) や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 26 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 27) や、触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 27 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 28) や、溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 27 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 29) や、パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 26 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 30) や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 26 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 31) や、一般式 [6] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、遷移金属の塩又は酸化物とを加熱還流することにより反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法

10

20

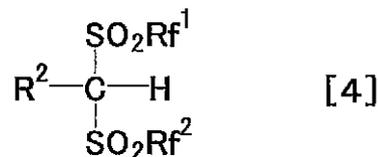
(化学式 12)



30

(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式 13)



40

(式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。) (請求項 32) や、遷移金属の塩又は酸化物が、ランタノイド金属塩又はスカンジウム酸化物であることを特徴とする請求項 32 記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項 33) や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4]

50

で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項32記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項34)や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項34記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項35)や、触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項35記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項36)や、溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項35記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項37)や、パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項34のいずれか記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項38)や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項34記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項39)に関する。

また本発明は、一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩と、金属種の異なる金属のハロゲン化物とを反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法

10

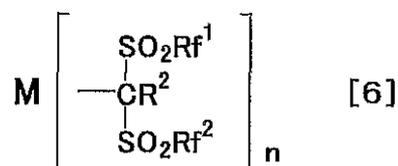
20

30

40

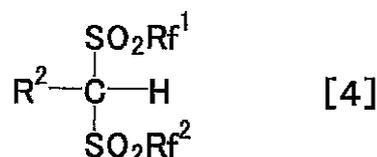
50

(化学式14)



(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式15)

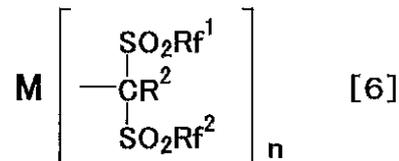


(式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)(請求項40)や、一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの銀塩であることを特徴とする請求項40記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項41)や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを用いることを特徴とする請求項40記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項42)や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項42記載のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタン

の金属塩の製造方法（請求項 4 3）や、触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 4 3 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 4 4）や、溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 4 3 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 4 5）や、パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 4 2 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 4 6）や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 4 2 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 4 7）に関する。

10

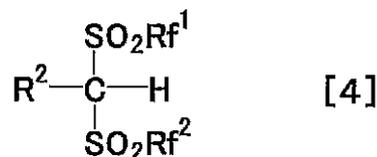
また本発明は、一般式 [6] で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンと、炭酸銀とを遮光下で反応させることを特徴とするアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（化学式 1 6）



20

（式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。）

（化学式 1 7）



30

（式 [4] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。）（請求項 4 8）や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより得られる、一般式 [4] で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを用いることを特徴とする請求項 4 8 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 4 9）や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流することにより反応させることを特徴とする請求項 4 9 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 5 0）や、触媒として、テトラブチルアンモニウムヨウ化物を用いることを特徴とする請求項 5 0 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 5 1）や、溶媒として、プロピオニトリルを用いることを特徴とする請求項 5 0 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 5 2）や、パーフルオロアルキルスルフィン酸塩が、トリフルオロメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 4 9 記載のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の製造方法（請求項 5 3）や、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩が、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンのリチウム塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 4 9 記載のアリールビス

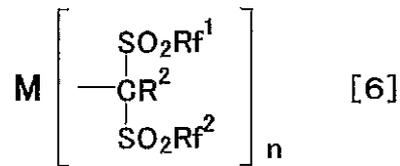
40

50

(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法(請求項54)に関する。

また本発明は、一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を有効成分とする触媒

(化学式18)

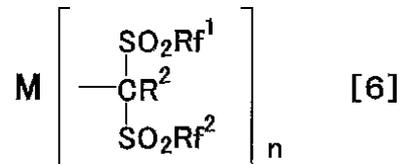


10

(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)(請求項55)や、ルイス酸触媒であることを特徴とする請求項55記載の触媒(請求項56)に関する。

さらに本発明は、一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を有効成分とする触媒を用いる有機化合物の合成方法であって、前記触媒の存在下、触媒反応を溶媒中で行うことを特徴とする有機化合物の合成方法

(化学式19)



20

(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)(請求項57)や、触媒反応が、ベンゾイル化反応、ディールス-アルダー反応、アルドール型反応、フリーデル-クラフツ型反応、マンニッヒ型反応、グリコシル化反応、エステル化反応、エン反応、カチオン重合反応又はアリル化反応であることを特徴とする請求項57記載の有機化合物の合成方法(請求項58)に関する。

30

発明を実施するための最良の形態

本発明の一般式[1](式[1]中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基(但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンにおける R^1 としては、置換基を有するフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等の置換基を有するアリール基、 --- ナフチル基、 --- ナフチル基、ピフェニル基等の非置換のフェニル基以外のアリール基を挙げることができ、この場合の置換基としては、メチル基等のC1~4のアルキル基、トリフルオロメチル基等のC1~4のハロゲン化アルキル基、フッ素等のハロゲン原子、アルコキシ基、スルホニル基、アミノ基などを例示することができる。かかる R^1 としては、ナフチル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基、メシチル基、キシリル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、p-クロロフェニル基、o-クロロフェニル基等を具体的に挙げることができる。

40

本発明の一般式[4](式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法としては、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロ

50

アルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩を無水パーフルオロアルキルスルホン酸と反応させる方法であれば特に制限されるものではなく、また、かかる方法により得られたアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンに、アルキルリチウム等のアルキルアニオン、アルコキシリチウム等のアルコキシアニオン等を更に反応させて得られるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法も本発明の製造法に包含される。上記式[4]中の R^2 としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基を挙げることができ、この場合の置換基としては、メチル基等のC1~4のアルキル基、トリフルオロメチル基等のC1~4のハロゲン化アルキル基、フッ素等のハロゲン原子、アルコキシ基、スルホニル基、アミノ基などを例示

10

することができる。かかる R^2 としては、フェニル基、ナフチル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基、メシチル基、キシリル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、p-クロロフェニル基、o-クロロフェニル基等を具体的に挙げることができる。

上記一般式[1]や[4]における Rf^1 及び Rf^2 は、互いに同一または相異なっているもよいパーフルオロアルキル基、好ましくはC1~8のパーフルオロアルキル基を示し、これらを含む $-SO_2Rf^1$ や $-SO_2Rf^2$ としては、トリフルオロメチルスルホニル基、パーフルオロエチルスルホニル基、パーフルオロプロピルスルホニル基、パーフルオロイソプロピルスルホニル基、パーフルオロブチルスルホニル基、パーフルオロイソブチルスルホニル基、パーフルオロペンチルスルホニル基、パーフルオロネオペンチルスルホニル基等を具体的に例示することができる。

20

本発明の一般式[1]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンとしては、例えば、2-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、2,4,6-トリメチルフェニルビス(トリフルリル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、式[2]で表されるペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン、式[3]で表される{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルリル)メタン等を具体的に挙げることができるが、これらに制限されるものではない。さらに、本発明の化合物としては、上記式[2]で表されるペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのパラ位置換体、例えばp-フェニル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル-ビス(トリフルリル)等のパラ位アルキル置換体、p-ヘキサノキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル-ビス(トリフルリル)等のパラ位アルコキシ置換体などや、式[3]で表される{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルリル)メタンの4位置換体、例えば[4-(4-フェニル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル]ビス(トリフルリル)等の4位アルキル置換体、[4-(4-ヘキサノキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル]ビス(トリフルリル)メタン等の4位アルコキシ置換体などを挙げることができる。

30

40

本発明の一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法における一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンとしては、一般式[5](式[5]中、 R^2 は前記のアリール基を示す。)で表されるアリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン、例えば、フェニルビス(トリフルリル)メタン、2-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、2,4,6-トリメチルフェニルビス(トリフルリル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、式[2]で表されるペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン、式[3]で表される{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフルリル)メタン等を具体的に挙

50

げることができるが、これらに制限されるものではない。

本発明の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法に用いられるアリールハロメタンとしては、置換又は非置換のアリール基とハロゲン原子により置換されたメタンであれば特に制限されるものではなく、具体的には、ベンジルブロミド、2 - ブロモメチルナフタレン、1 - クロロメチルナフタレン、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルメチルクロリド、4 - (トリフルオロメチル) フェニルメチルブロミド、3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニルメチルブロミド、ペンタフルオロフェニルメチルブロミド、4 - (ブロモメチル) パーフルオロビフェニル (パーフルオロビフェニルメチルブロミド) 等を挙げることができる。

本発明の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法に用いられるパーフルオロアルキルスルフィン酸塩としては、トリフルオロメチルスルフィン酸、パーフルオロエチルスルフィン酸、パーフルオロプロピルスルフィン酸、パーフルオロイソプロピルスルフィン酸、パーフルオロブチルスルフィン酸、パーフルオロイソブチルスルフィン酸、パーフルオロペンチルスルフィン酸、パーフルオロイソペンチルスルフィン酸、パーフルオロネオペンチルスルフィン酸等の C 1 ~ 8 のパーフルオロアルキルスルフィン酸の金属塩を好適に例示することができ、また金属塩としてはアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩を例示することができるが、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

本発明の一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法における、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩との求核置換反応は、触媒存在下又は非存在下で溶媒を用いて加熱還流するなど、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを高効率に合成できる条件で行うことが好ましい。上記反応系におけるアリールハロメタンのモル濃度としては、0 . 2 ~ 0 . 4 M が好ましく、またトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム塩等のパーフルオロアルキルスルフィン酸塩は、アリールハロメタンの 1 . 0 ~ 1 . 5 当量、特に 1 . 3 当量程度使用することが好ましい。また、触媒を使用する場合は、テトラブチルアンモニウムヨウ化物、ヨウ化カリウム等のヨウ化物からなる触媒を好適に用いることができ、これら触媒の使用量はアリールハロメタンに対して 2 ~ 2 0 m o l % 、好ましくは 5 ~ 1 0 m o l % を例示することができる。また、溶媒としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、ニトロプロパン等の溶媒を挙げることができるが、極性と沸点が適しているという点でプロ

ピオニトリルを用いることが好ましい。
上記合成反応は、乾燥不活性ガス雰囲気中、例えば、アルゴン又は窒素雰囲気中の加熱還流下で行うことが好ましく、8 0 ~ 1 5 0 °C、特に 1 0 0 ~ 1 2 0 °C で 1 2 ~ 4 8 時間加熱還流下で反応を行うことが好ましい。これらの合成反応によって得られるアリールメチルトリフロン₂の精製方法としては、例えば、上記の条件下で反応して得られた反応溶液を濾過することにより塩を取り除き、展開溶媒としてヘキサンと酢酸エチル (E t O A c) とを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーや、ヘキサンとトルエンとを用いた再結晶操作等の方法を挙げることができる。

次に、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩との求核置換反応により生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させることにより、一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンを製造することができるが、上記脱プロトン化剤としては脱プロトン化作用を有する有機金属又は金属塩であれば特に制限されず、低級アルキルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、具体的には t - B u L i や t - B u M g C l を好適に例示することができる。また上記パーフルオロアルキルスルホン酸無水物としては、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (T f ₂ O) 、パーフルオロエタンスルホン酸無水物、パーフルオロプロパンスルホン酸無水物、パーフルオロイソプロパンスルホン酸無水物、パーフルオロブタンスルホン酸無水物、パーフルオロイソブタンスルホン酸無水物、パーフルオロペンタンスルホン酸無水物、パーフルオ

10

20

30

40

50

ロイソペンタンスルホン酸無水物、パーフルオロネオペンタンスルホン酸無水物等のC 1 ~ 8のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物を好適に例示することができるが、特にTf₂Oが好ましい。

上記アリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンを、アルキルリチウム、アルキルマグネシウムクロリド等の脱プロトン化剤とTf₂O等のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させる方法としては、高収率でアリアルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン等のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを生成できる方法であれば特に制限されるものではなく、例えばアリアルメチルトリフロン等のアリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンをジエチルエーテル等の溶媒に溶解した後、アルキルリチウムを-78で加え、5~10分間反応させ、反応後にTf₂Oを加えて室温で1~2時間反応させる方法や、アルキルマグネシウムクロリドを-78で加え30分間、0で30分間反応させ、反応後に-78でTf₂Oを加えて室温で1~2時間反応させる方法などを具体的に挙げるができるが、収率を向上させるという点から、かかる操作を複数回繰り返すことが好ましい。

また、高収率でアリアルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン等のアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを得るため、アリアルメチルトリフロン等のアリアルメチルパーフルオロアルキルスルホンに対して、1.7~2.4当量のアルキルリチウム等の有機金属や1.0~1.2当量のTf₂O等のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物を反応させることが好ましい。例えば、ベンジルトリフロンに対しt-BuLi(1.2当量)を使用すると、フェニルビス(トリフリル)メタンはベンジルトリフロンより遥かに強い酸であるため、生成するフェニルビス(トリフリル)メタンはベンジルトリフロンのリチウム塩によってすぐに脱プロトン化を受け、フェニルビス(トリフリル)メタンはリチウム塩となり、得られたフェニルビス(トリフリル)メタンのリチウム塩はTf₂Oとの反応によってフェニルトリス(トリフリル)メタンに変換され、ベンジルトリフロンとフェニルトリス(トリフリル)メタンのモル比がほぼ1:1となり、フェニルビス(トリフリル)メタンはほんのわずかしが合成されないが、ベンジルトリフロンに対し2.2当量のt-BuLiを使用すると、生成するフェニルビス(トリフリル)メタンはt-BuLiによって脱プロトン化を受け、ベンジルトリフロンが定量的にフェニルビス(トリフリル)メタンのリチウム塩に変換される。

しかし、ペンタフルオロメチルプロミドを用いてペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを製造する場合、1:1の割合でペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンと4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンが共に得られる(収率はそれぞれ45%)ことから、この場合は、1.0当量のt-BuLiと0.5当量のTf₂Oとを用いると、4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの生成が完全に抑制され、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンがTf₂Oをベースに高収率で得ることができる。

本発明の一般式[6]で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩[金属アリアルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドという場合もある。]における、R²は置換又は非置換のアリアル基を示し、Rf¹及びRf²は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、又はテルルから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。ここで、金属アリアルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドの金属種としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属元素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属元素、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、

10

20

30

40

50

モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスマニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、ホウ素、アルミニウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀等の遷移金属元素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、又はテルル等の金属種を挙げることができ、これらの中でも、特にリチウム、スカンジウム、銀、ケイ素等が好ましい。

上記式 [6] における R^2 としては、本発明のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法における一般式 [4] で表される R^2 と同じものであり、上記一般式 [6] における Rf^1 及び Rf^2 は、本発明の一般式 [1] や、[4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンにおける Rf^1 と Rf^2 と同じものである。

本発明の金属アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メチドとしては、例えば、フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、2-ナフチルビス(トリフリル)メタンの金属塩、1-ナフチルビス(トリフリル)メタンの金属塩、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの金属塩、{4-(ペンタフルオロフェニル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタンの金属塩等を具体的に挙げることができるが、これらの中でもリチウム塩、スカンジウム塩等の金属塩が好ましく、特にペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンや{4-(ペンタフルオロフェニル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタンのスカンジウム塩やリチウム塩が触媒活性等の点で好ましい。

本発明の金属アリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドの製造方法としては、例えば、前述の本発明のアリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンと、

1 金属の水酸化物との中和反応、 2 遷移金属の塩又は酸化物との加熱還流下での反応、 3 炭酸銀との遮光下での反応を挙げることができる。また、その他の製造方法としては、一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの銀塩等の金属塩と、金属種の異なる金属のハロゲン化物とを反応させる金属種の交換反応を例示することができる。上記 1 の中和反応における金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物を具体的に例示することができ、これら金属の水酸化物をジエチルエーテル等の溶媒に溶解した溶液を用いて、10分~10数時間反応させる方法を例示することができる。上記 2 の加熱還流下での反応における遷移金属の塩又は酸化物としてはランタンやセリウムの塩化物等のランタノイド金属塩や Sc_2O_3 等のスカンジウム酸化物を具体的に例示することができ、水溶液中の加熱還流を10分~10数時間行う方法を例示することができる。

本発明の金属アリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドの製造方法における一般式 [4] で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンにおける R^2 や Rf^1 及び Rf^2 は、前記一般式 [6] における R^2 や Rf^1 及び Rf^2 と同じ基を示し、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造法としては、本発明のアリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンの製造法におけるアリールビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンの製造法を適用することができる。

本発明のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩からなるルイス酸触媒等の触媒としては、少なくともアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を有効成分として含有しているものであればどのようなものでもよく、例えば、担体に担持されたものや、高分子化合物に固定したものや、分子内に疎水性原子団と親水性原子団とを存在させることで界面活性を有するものを具体的に挙げることができる。これらアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩からなるルイス酸触媒等の触媒は、既存のルイス酸を上回る触媒活性を有することから、高い収率及び優れた選択性で有機化合物の合成反応に用いることができる。

10

20

30

40

50

また、上記アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩からなるルイス酸触媒等の触媒を用いることにより、医薬品、農薬、不斉触媒、各種機能性材料などの有機化合物を合成することができる。かかる合成方法としては、上記アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩からなるルイス酸触媒等の触媒の存在下、水溶液中、有機溶媒中、又は水と有機溶媒との混合系溶媒中で触媒反応を行う方法を具体的に挙げることができ、上記触媒反応としては、ベンゾイル化反応、ディールス-アルダー反応、アルドール型反応、フリーデル-クラフツ型反応、マンニッヒ型反応、グリコシル化反応、エステル化反応、エン反応、カチオン重合反応、アリル化反応、エステル交換反応、マンニッヒタイプ反応、マイケル付加反応、アシル化反応、共役付加反応、脱水反応、脱水縮合反応、重合反応などを具体的に例示することができる。

10

以下に、実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1 [分析方法及び材料]

赤外線スペクトルは、Shimadzu FTIR-9100で測定した。¹H NMRスペクトルは、Varian Gemini-300 (300 MHz)核磁気共鳴装置で測定した。¹H NMRの化学シフトは、内部標準(0 ppmにおけるテトラメチルシラン)としての溶剤を使用したppmで表わした。分裂パターンは、一重項をs、二重項をd、三重項をt、四重項をq、多重項をm、ブロードピークをbrとして示した。¹³C NMRスペクトルは、Varian Gemini-300 (125 MHz)核磁気共鳴装置で測定し、内部標準(77.0 ppmにおけるCDCl₃)としての溶剤を使用したppmで表わした。¹⁹F NMRスペクトルは、Varian Gemini-300 (282 MHz)核磁気共鳴装置で測定し、内部標準(-64.0 ppmにおけるCF₃C₆H₅)としての溶剤を使用したppmで表わした。高度液体クロマトグラフィ(HPLC)分析は、Shimadzu LC-10AD機器とSPD-M10A UV検出器でキラルカラム(Dai-Cell, AS又はOD-H)を使用して行った。以下の実施例は全てオープンで乾燥させたガラス機器中でマグネチックスターラーを用いて行った。反応生成物は、シリカゲルE. Merck 9385又はシリカゲル60エキストラピュア上でフラッシュクロマトグラフィにより精製した。高分解能質量(HRMS)分析は、Dai-kin Industries, Ltd.のものを用いた。

20

実施例 2 [アリールメチルトリフロンの合成]

表1に示す各種アリール八口メチル(10 mmol)、トリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム(2.0 g : 13 mmol)、プロピオニトリル(30 mL)、テトラブチルアンモニウムヨウ化物(0.37 g : 1 mmol)の混合溶液を約1日間アルゴン雰囲気下で加熱還流した。加熱還流後、反応溶液を室温に冷やし、濾過によって塩を取り除いた後濃縮した。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(展開溶媒:ヘキサン-EtOAc)あるいは再結晶操作(ヘキサン-トルエン)によって精製し、アリールメチルトリフロンを得た。各アリールメチルトリフロンの収率を表1に示し、各アリールメチルトリフロンの物性を以下に示す。表1から、トリフリル源としての求電子反応剤にトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム(TfNa)を用いて、テトラブチルアンモニウムヨウ化物触媒存在下でプロピオニトリルを溶媒に用いてアリール八口メタンと加熱還流させることにより、Hendricksonらの方法(Synthesis, 691, 1997)より高収率でアリールメチルトリフロンを得ることができることがわかった。

30

40

表 1

アリールハロメタン	アリールメチルトリフロン [収率 (%)]	
PhCH ₂ Br	PhCH ₂ Tf	94
2-NaphCH ₂ Br	2-NaphCH ₂ Tf	>99
1-NaphCH ₂ Cl	1-NaphCH ₂ Tf	99
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	90
4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	>99
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Br	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	76
C ₆ F ₅ CH ₂ Br	C ₆ F ₅ CH ₂ Tf	89

10

ベンジルトリフロン (2 - B e n z y l T r i f l o n e ; J . F l u o r i n e C h e m . 6 6 , 3 0 1 , 1 9 9 4) : I R (K B r) 1 3 6 2 , 1 3 4 7 , 1 2 2 3 , 1 1 9 8 , 1 1 8 8 , 1 1 2 5 , 7 7 6 , 6 9 8 , 6 4 0 , 5 2 5 , 5 0 7 c m ⁻¹ ; ¹ H N M R (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) 4 . 4 8 (s , 2 H) , 7 . 4 2 - 7 . 4 7 (m , 5 H) ; ¹⁹ F N M R (C D C l ₃ , 2 8 2 M H z) - 7 7 . 6 (s , 3 F , C F ₃) .

2 - ナフチルメチルトリフロン (2 - N a p h t h y l m e t h y l T r i f l o n e) : I R (K B r) 1 3 5 8 , 1 3 4 5 , 1 2 2 1 , 1 1 9 4 , 1 1 2 5 , 8 3 1 , 7 5 6 , 6 5 8 , 6 0 8 , 4 8 6 c m ⁻¹ ; ¹ H N M R (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) 4 . 6 5 (s , 2 H) , 7 . 5 0 (d d , J = 1 . 8 , 8 . 4 H z , 1 H) , 7 . 5 4 - 7 . 5 8 (m , 2 H) , 7 . 8 6 - 7 . 9 4 (m , 4 H) ; ¹³ C N M R (C D C l ₃ , 1 2 5 M H z) 5 6 . 3 , 1 1 9 . 8 (q , J _{C F} = 3 2 6 H z , 1 C) , 1 2 0 . 3 , 1 2 6 . 9 , 1 2 7 . 4 , 1 2 7 . 5 , 1 2 7 . 8 , 1 2 8 . 1 , 1 2 9 . 2 , 1 3 1 . 5 , 1 3 3 . 1 , 1 3 3 . 6 ; ¹⁹ F N M R (C D C l ₃ , 2 8 2 M H z) - 7 7 . 6 (s , 3 F , C F ₃) . A n a l . C a l c d f o r C ₁₂ H ₉ O ₂ F ₃ S : C , 5 2 . 5 5 ; H , 3 . 3 1 ; F , 2 0 . 7 8 ; S , 1 1 . 6 9 . F o u n d C , 5 2 . 5 1 ; H , 3 . 3 3 ; F , 2 0 . 8 1 ; S , 1 1 . 6 5 .

20

30

1 - ナフチルメチルトリフロン (1 - N a p h t h y l m e t h y l T r i f l o n e) : I R (K B r) 1 5 1 0 , 1 3 5 8 , 1 2 2 3 , 1 2 0 0 , 8 0 4 , 7 7 6 , 6 5 8 , 4 8 6 c m ⁻¹ ; ¹ H N M R (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) 4 . 9 9 (s , 2 H) , 7 . 5 3 (d d , J = 7 . 8 , 8 . 4 H z , 1 H) , 7 . 6 2 (d , J = 7 . 8 H z , 1 H) , 7 . 5 8 (d d d , J = 0 . 9 , 6 . 9 , 8 . 3 H z , 1 H) , 7 . 6 5 (d d d , J = 1 . 5 , 6 . 9 , 8 . 4 H z , 1 H) , 7 . 9 3 (d d , J = 1 . 5 , 8 . 3 H z , 1 H) , 7 . 9 8 (d d , J = 8 . 4 H z , 1 H) , 8 . 0 4 (d d , J = 0 . 9 , 8 . 4 H z , 1 H) ; ¹³ C N M R (C D C l ₃ , 1 2 5 M H z) 5 3 . 0 , 1 1 9 . 2 , 1 2 0 . 0 (q , J _{C F} = 3 2 6 H z , 1 C) , 1 2 3 . 3 , 1 2 5 . 3 , 1 2 6 . 5 , 1 2 7 . 5 , 1 2 9 . 0 , 1 3 1 . 1 , 1 3 1 . 5 , 1 3 2 . 3 , 1 3 4 . 0 ; ¹⁹ F N M R (C D C l ₃ , 2 8 2 M H z) - 7 8 . 1 (s , 3 F , C F ₃) . A n a l . C a l c d f o r C ₁₂ H ₉ O ₂ F ₃ S : C , 5 2 . 5 5 ; H , 3 . 3 1 ; F , 2 0 . 7 8 ; S , 1 1 . 6 9 . F o u n d C , 5 2 . 5 3 ; H , 3 . 2 9 ; F , 2 0 . 7 5 ; S , 1 1 . 7 3 .

40

2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルメチルトリフロン (2 , 4 , 6 - T r i m e t h y l p h e n y l m e t h y l T r i f l o n e) : I R (K B r) 1 3 5 8 , 1 2 0 6 , 1 1 1 7 , 8 6 4 , 6 1 9 , 5 5 0 , 5 0 0 , 4 6 9 c m ⁻¹ ; ¹ H N M R (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) 2 . 2 9 (s , 3 H) , 2 . 4 3 (s , 6 H) 4 . 6 2 (s , 2 H) , 6 . 9 6 (s , 2 H) ; ¹³ C N M R (C D C l ₃ , 1 2 5 M H z) 2 0 .

50

3, 21.0 (2C), 49.8, 117.0, 120.0 (q, $J_{CF} = 326$ Hz, 1C, CF_3), 129.9 (2C), 139.7 (2C), 139.8; ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282 MHz) -79.7 (s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $C_{11}H_{13}O_2F_3$: C, 49.62; H, 4.92; F, 21.40; S, 12.04. Found C, 49.58; H, 4.53; F, 21.35; S, 12.06.

4 - (トリフルオロメチル)フェニルメチルトリフロン (4 - (Trifluoromethyl) phenylmethyl Triflone; Synthesis, 691, 1997): IR (KBr) 1356, 1341, 1227, 1210, 1144, 1121, 855, 658, 513 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) 4.53 (s, 2H), 7.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282 MHz) -77.5 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 3F, CF_3). 10

3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチルトリフロン (3, 5 - Bis(trifluoromethyl) phenylmethyl Triflone): IR (KBr) 1376, 1362, 1277, 1175, 1117, 918, 910, 669 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) 4.60 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 8.01 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) 55.0, 119.6 (q, $J_{CF} = 326$ Hz, 1C, CF_3), 122.6 (q, $J_{CF} = 272$ Hz, 2C, 2 CF_3), 124.2 (septet, $J_{CF} = 4$ Hz, 1C), 126.1, 131.3 (2C), 132.9 (q, $J_{CF} = 34$ Hz, 2C); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282 MHz) -77.4 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 6F, 2 CF_3). Anal. Calcd for $C_{10}H_3O_2F_9$: C, 33.53; H, 0.84; F, 47.74; S, 8.95. Found C, 33.48; H, 0.91; F, 47.87; S, 8.89. 20

ペンタフルオロフェニルメチルトリフロン (Pentafluorophenylmethyl Triflone): IR (KBr) 1509, 1374, 1210, 1121, 995 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) 4.64; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) 44.3, 100.0 (dt, $J_{CF} = 4$, 17 Hz, 1C, ipso-C), 119.5 (q, $J_{CF} = 326$ Hz, 1C, CF_3), 137.9 (d, $J_{CF} = 251$ Hz, 2C, 2m-C), 142.8 (d, $J_{CF} = 258$ Hz, 1C, p-C), 145.9 (d, $J_{CF} = 252$ Hz, 2C, 2o-C); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282 MHz) -160.0 (d, $J = 15.2$ Hz, 2F, 2m-F), 149.0 (s, 1F, p-F), 139.4 (d, $J = 15.2$ Hz, 2F, 2o-F), -78.3 (s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $C_8H_2O_2F_8$: C, 30.59; H, 0.64; F, 48.38; S, 10.21. Found C, 30.49; H, 0.73; F, 48.37; S, 10.18. 30

実施例3 [アリアルビス(トリフリル)メタンの合成法の検討]

実施例2により得られたベンジルトリフロン (0.5 mmol) をジエチルエーテル (3 mL) に溶解し、この溶液を -78 まで冷却してから 2.2 当量 (1.1 mmol) の t-BuLi (0.34 mL, 1.6 M のペンタン溶液) を加え、0.5 時間攪拌した。続いて Tf_2O (46 μL , 0.55 mmol) を加えた後、反応溶液を室温まで上げて更に 1 時間攪拌した。その後、水を加えて反応を止め、中和した後、ヘキサンで洗浄した。これら水相を 4 M の塩酸で酸性にし、ジエチルエーテルで 2 回抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮してフェニルビス(トリフリル)メタン [$PhCHTf_2$] を固体として得ることができ (収率 79%)、フェニルトリス(トリフリル)メタン [$PhCTf_3$] は微量しか生成されなかった。他方、2.2 当量の t-BuLi に代えて 1.1 当量の t-BuLi を用いる以外は上記と同様に反応を行ったところ、 $PhCHTf_2$ の収率は 6%、 $PhCTf_3$ の収率は 46% であった。 40

実施例4 [アリアルビス(トリフリル)メタンの合成]

実施例2により得られた各アリアルメチルトリフロン(0.5 mmol)をジエチルエーテル(3 mL)に溶解してそれぞれの溶液を調製した。これらの溶液を-78℃まで冷却してから1.1当量(0.55 mmol)のt-BuLi(0.34 mL, 1.6 Mのペンタン溶液)を加え、10分間攪拌した後、続いてTf₂O(46 μL, 0.275 mmol)を加え、反応溶液を室温まで上げて更に1時間攪拌した。再び-78℃に冷却した後、1.1当量(0.55 mmol)のt-BuLi(0.34 mL, 1.6 Mのペンタン溶液)を加え、10分間攪拌した後、Tf₂O(46 μL, 0.275 mmol)を加え、反応溶液を室温まで上げて更に1時間攪拌した。その後、水を加えて反応を止め、中和した後、ヘキサンで洗浄した。これら水相を4 Mの塩酸で酸性にし、ジエチルエーテルで2回抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮してアリアルビス(トリフリル)メタンを固体として得た。更なる精製は必要としなかった。各アリアルメチルトリフロンの収率を表2に示し、各アリアルメチルトリフロンの物性を以下に示す。

表2

アリアルメチルトリフロン	アリアルビス(トリフリル)メタン [収率 (%)]
2-NaphCH ₂ Tf	2-NaphCHTf ₂ 84
1-NaphCH ₂ Tf	1-NaphCHTf ₂ 98
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CHTf ₂ 89
4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	4-CF ₃ C ₆ H ₄ CHTf ₂ 87
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHTf ₂ 75
C ₆ F ₅ CH ₂ Tf	C ₆ F ₅ CHTf ₂ 45

フェニルビス(トリフリル)メタン(Phenylbis(triflyl)methane; J. Org. Chem. 38, 3358, 1973; Heteroatom Chem. 5, 9, 1994): IR(KBr) 2950, 1381, 1242, 1219, 1184, 1102, 806, 695, 660, 608, 585, 507 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) 5.97(s, 1H), 7.54-7.68(m, 5H); ¹³C NMR(CDCl₃, 125 MHz) 80.7, 119.3, 119.3(q, J_{CF} = 329 Hz, 2C, 2CF₃), 130.0(2C), 131.8(br), 132.9(2C); ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282 MHz) -73.8(s, 6F, 2CF₃).

2-ナフチルビス(トリフリル)メタン(2-Naphthylbis(triflyl)methane): IR(KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, 1103, 646, 586 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) 6.10(s, 1H), 7.61-7.71(m, 3H), 7.92-7.99(m, 2H), 8.03(d, J = 8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃, 75 MHz) 80.9, 116.3, 119.3(q, J_{CF} = 329 Hz, 2C, 2CF₃), 127.7, 128.0, 128.8, 129.1, 130.1, 132.8, 133.4, 134.7; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282 MHz) -73.6(s, 6F, 2CF₃); HRMS(EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂[M]⁺ 405.9768, found 405.9761.

1-ナフチルビス(トリフリル)メタン(1-Naphthylbis(triflyl)methane): IR(KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, 770, 650, 504 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) 6.87(s, 1H), 7.62-7.80(m, 4H), 8.02(d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.16(d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.37(d, J = 7.5 Hz, 1H); ¹³C NMR(CDCl₃, 75 MHz) 74.6, 114.1(s, 1C, ip s

o - C) , 119 . 4 (q , J_{C F} = 328 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 119 . 9 , 125 . 4 , 127 . 0 , 128 . 9 , 130 . 1 , 131 . 5 , 131 . 7 , 133 . 8 , 134 . 0 ; ¹⁹F NMR (CDCl₃ , 282 MHz) - 74 . 2 (s , 6 F , 2 C F₃) ; HRMS (EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂ [M]⁺ 405 . 9768 , found 405 . 9761 .

2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタン (2 , 4 , 6 - Trimethylphenylbis(triflyl)methane) : IR (KBr) 1397 , 1383 , 1217 , 1119 , 1107 , 642 , 590 cm⁻¹ ; ¹H NMR (CDCl₃ , 300 MHz) 2 . 33 (s , 3 H) , 2 . 35 (s , 3 H) , 2 . 61 (s , 3 H) , 6 . 48 (s , 1 H) , 7 . 00 (s , 1 H) , 7 . 08 (2 , 1 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃ , 75 MHz) 20 . 2 , 21 . 1 , 22 . 2 , 77 . 7 , 115 . 9 , 119 . 4 (q , J_{C F} = 328 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 130 . 4 , 132 . 2 , 140 . 0 , 142 . 2 , 142 . 6 ; ¹⁹F NMR (CDCl₃ , 282 MHz) - 76 . 3 (s , 6 F , 2 C F₃) ; HRMS (EI) calcd for C₁₂H₁₂O₄F₆S₂ [M]⁺ 398 . 0081 , found 398 . 0089 .

4 - (トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン (4 - (Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane) : IR (KBr) 1393 , 1383 , 1327 , 1231 , 1171 , 1136 , 1111 , 860 , 671 , 610 cm⁻¹ ; ¹H NMR (CDCl₃ , 300 MHz) 5 . 98 (s , 1 H) , 7 . 84 (s , 4 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃ , 125 MHz) 80 . 4 , 120 . 0 (q , J_{C F} = 329 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 123 . 8 (q , J_{C F} = 271 Hz , 1 C , C F₃) , 124 . 2 , 127 . 6 (q , J = 4 Hz , 2 C) , 133 . 0 (2 C) , 135 . 6 (q , J_{C F} = 33 Hz , 1 C) ; ¹⁹F NMR (CDCl₃ , 282 MHz) - 73 . 5 (s , 6 F , 2 C F₃) , - 64 . 7 (s , 3 F , C F₃) ; HRMS (EI) calcd for C₁₀H₅O₄F₉S₂ [M]⁺ 423 . 9486 , found 423 . 9471 .

3 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン (3 , 5 - Bis(trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane) : IR (KBr) 1395 , 1374 , 1285 , 1223 , 1194 , 1179 , 1144 , 1105 , 936 , 909 , 629 , 519 cm⁻¹ ; ¹H NMR (CDCl₃ , 300 MHz) 6 . 05 (s , 1 H) , 8 . 13 (s , 2 H) , 8 . 18 (s , 1 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃ , 125 MHz) 78 . 9 , 119 . 2 (q , J_{C F} = 329 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 122 . 2 (q , J_{C F} = 272 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 122 . 9 , 126 . 7 (septet , J_{C F} = 4 Hz) , 131 . 6 (s , 2 C) , 133 . 8 (q , J = 35 Hz , 2 C) ; ¹⁹F NMR (CDCl₃ , 282 MHz) - 73 . 2 (s , 6 F , 2 C F₃) , - 64 . 3 (s , 6 F , 2 C F₃) ; HRMS (EI) calcd for C₁₁H₄O₄F₁₂S₂ [M]⁺ 472 . 9375 , found 472 . 9372 .

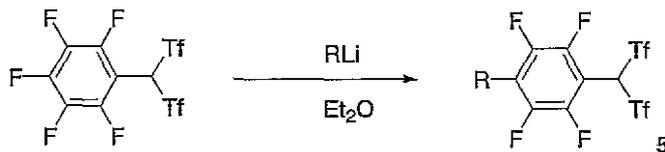
ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン (Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) : Mp . 86 ~ 87 ; IR (KBr) 1522 , 1501 , 1347 , 1321 , 1198 , 1127 , 1024 , 988 , 613 cm⁻¹ ; ¹H NMR (CDCl₃ , 300 MHz) 6 . 21 (brs , 1 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃ , 125 MHz) 70 . 4 , 98 . 0 (s , 1 C , ipso - C) , 119 . 2 (q , J_{C F} = 330 Hz , 2 C , 2 C F₃) , 137 . 8 (d , J_{C F} = 258 Hz , 1 C , m - C) , 138 . 6 (d , J_{C F} = 257 Hz , 1 C , m - C) , 144 . 7 (d , J_{C F} = 264 Hz , 1 C , p - C) , 145 . 4 (d , J_{C F} = 262 Hz , 1 C o - C) , 147 . 2 (d , J_{C F} = 262 Hz , 1 C , o - C) ; ¹³C NMR (CD₃OD (49 . 0) , 125 MHz) 56 . 2 , 109 . 1 (dt , J = 6 , 19 Hz , 1 C , ipso - C) , 122 . 4 (q , J_{C F}

= 324 Hz, 2C, 2CF₃), 138.5 (d, J_{CF} = 250 Hz, 2C, 2m-C), 143.0 (d, J_{CF} = 251 Hz, 1C, p-C), 150.0 (d, J_{CF} = 245 Hz, 1C, o-C), ¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz) - 157.9 (dt, J = 6.2, 21.5 Hz, 1F, m-F), -156.8 (dt, J = 6.2, 21.5 Hz, 1F, m-F), -142.6 (tt, J = 5.9, 21.5 Hz, 1F, p-F), -140.3 (br, 1F, o-F), -127.7 (ddd, J = 5.9, 15.2, 21.5 Hz, 1F, o-F), -75.2 (s, 6F, 2CF₃); HRMS (EI) calcd for C₉H₄O₄F₁₁S₂[M]⁺ 445.9141, found 445.9137.

実施例5 [ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのパラ位特異的な求核置換]

また、表2にペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンの収率が45%と記載されているように、ペンタフルオロメチルプロミドを用いてペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンを製造する場合、1:1の割合でペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンと4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンが共に得られることがわかった(収率はそれぞれ45%)。しかし、1.0当量のt-BuLiと0.5当量のTf₂Oとを用いた場合では、4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンの生成が完全に抑制され、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンはTf₂Oをベースに95%の収率で得られることがわかった。そこで、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのパラ位特異的な求核置換の一般性と範囲を調べるために、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンと種々のアルキルリチウム試薬との反応について調べた。アルキルリチウム試薬の種類と反応条件とペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのパラ位置換体の収率を表3に示す。なお、表3に示されたペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンのパラ位置換体は、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンとアルキルリチウム試薬との反応生成物を塩酸溶液で洗浄することにより得られ、また、表3中「Bn」はベンジル基を表す。

表3



RLi (当量)	条件	5, 収率 (%)
t-BuLi (3)	-78 °C, 1 h	87
BuLi (3)	-78 °C, 1 h	>95
BnLi (5)	-78 °C, 6 h	83
PhLi (3)	-78 °C to rt, 1 day	>95
3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂ Li (5)	-20 °C to rt, 3 h	75
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ Li (5)	-20 °C to rt, 3 h	70

実施例6 [{ 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフルリル)メタンの合成]

4-メチルパーフルオロビフェニルの合成 ;

パーフルオロビフェニル (10 g, 30 mmol) を溶解した THF (50 mL) 溶液にアルゴン雰囲気下、-78 でメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 (13 mL, 15 mmol) を0.5時間かけて滴下した。さらに、同温で2時間攪拌した後、室温でさらに2時間攪拌した。水を加えて反応を停止した後、ジエチルエーテルを用いて抽出し、そ

の有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を減圧除去して、4-メチルパーフルオロビフェニル、4,4-ジメチルパーフルオロビフェニル、パーフルオロビフェニルの混合物(モル比、30:3:67)を粗生成物として得た。

4-(プロモメチル)パーフルオロビフェニルの合成;

上記4-メチルパーフルオロビフェニルを含む混合物、N-プロモ琥珀酸イミド(NBS)(26.7g, 150mmol)、AIBN(0.99g, 6mmol)、四塩化炭素(100mL)の混合溶液を1週間加熱環流した。その間、反応の進行状況をTLCで確認し、適時、NBSとAIBNを追加した。最終的に、285mmolのNBS、15mmolのAIBNを加えた。反応終了後、室温まで冷却し、溶媒を減圧除去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル=100:1)により精製し、4-(プロモメチル)パーフルオロビフェニル(7.36g, 18mmol, メチルリチウムからの総収率60%)を単離した。

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 4.58(s, 2H, CH₂Br); ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) -138.02(dd, J=10.6, 19.8Hz, 2F), -138.56(dt, J=9.1, 20.3Hz, 2F), -142.36(dd, J=10.6, 19.8Hz, 2F), -150.59(t, J=20.3Hz, 1F), -161.08(dt, J=7.1, 20.3Hz, 2F).

{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}(トリフリル)メタンの合成;

4-プロモメチルパーフルオロビフェニル(3.68g, 9mmol)とトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム(1.69g, 10.8mmol)をプロピオニトリル(30mL)に溶解し、12時間加熱環流した。反応後、室温まで冷却し、水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し濾過した後、溶媒を減圧除去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-酢酸エチル=20:1~8:1~1:1)で精製し目的とする{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}(トリフリル)メタン(3.91g, 8.46mmol, 94%収率)を単離した。

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 4.75(s, 2H, CH₂Tf); ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) -78.24(s, 3F, CF₃), -136.82~-136.62(m, 1F), -137.72(dd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -138.84(dd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -149.69(t, J=21.3Hz, 1F), -160.63(dt, J=6.1, 21.3Hz, 2F).

{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタンの合成;

{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}(トリフリル)メタン(4.6g, 10mmol)を溶解したジエチルエーテル(120mL)の溶液に、アルゴン雰囲気下、-78でtert-ブチルマグネシウムクロリド(5mL, 10mmol, 2.0Mのジエチルエーテル溶液)を加えた。反応溶液を-78で0.5時間攪拌した後、さらに0で0.5時間攪拌した。再度、-78まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(0.84mL, 5mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。引き続き、-78でtert-ブチルマグネシウムクロリド(3.75mL, 7.5mmol, 2.0Mのジエチルエーテル溶液)を加えた。反応溶液を-78で0.5時間攪拌した後、0で0.5時間攪拌した。再度、-78まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(0.84mL, 5mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、水を加え、更に1Mの塩酸水で中和し、ヘキサンで水相を洗った。次に、その水相を4Mの塩酸水で酸性にし、ジエチルエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した後、溶媒を減圧除去した。粗生成物を昇華(8~9Pa, 150)して、目的の{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタン(2.79g, 4.7mmol, 47%収率)

)を単離した。

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 6.32 (s, 1H, CH), ^{19}F NMR (CDCl₃, 282 MHz) -75.1 (s, 6F, 2CF₃), -127.72 ~ -127.58 (m, 1F), -133.43 (dt, J = 10.2, 21.3 Hz, 1F), -134.60 (dt, J = 9.4, 21.3 Hz, 1F), -137.08 ~ -137.35 (m, 2F), -140.07 (br, 1F), -148.38 (t, J = 21.3 Hz, 1F), -160.01 (dt, J = 6.2, 21.3 Hz, 2F)

実施例7 [{ 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタンの4 位アルキル置換体の合成]

{ 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタン (59 mg, 0.1 mmol) を溶解したジエチルエーテル (1 mL) 溶液にアルゴン雰囲気下、-78 でフェニルリチウム (0.28 mL, 0.3 mmol, 1.06 M のシクロヘキサン - ジエチルエーテル混合溶液) を加えた。反応溶液をゆっくり -40 まで昇温し、1時間攪拌した。反応は水で止め、1 M の塩酸水で中和し、ヘキサンで水相を洗った。次に、4 M の塩酸水で酸性にし、ジエチルエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した後、溶媒を減圧除去した。こうして得られた生成物は目的の化合物 { 4 - (4 - フェニル - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタン (57.2 mg, 0.088 mmol, 88% 収率) であり、さらなる精製を必要としなかった。

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 6.33 (s, 1H, CH), 7.54 (s, 5H, C₆H₅); ^{19}F NMR (CDCl₃, 282 MHz) -75.15 (s, 6F, 2CF₃), -128.03 (dt, J = 10.5, 21.2 Hz, 1F), -133.35 (dt, J = 10.5, 21.2 Hz, 1F), -134.52 (dt, J = 10.5, 21.2 Hz, 1F), -138.73 ~ -138.53 (m, 2F), -140.42 (br, 1F), -142.66 ~ -142.53 (m, 2F).

実施例8 [{ 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタンの4 位アルコキシ置換体の合成]

ミネラルオイル含有の60%水素化ナトリウム (0.56 g, 14 mmol) を溶解したピリジン (10 mL) 溶液にヘキサノール (1.5 mL, 12 mmol) を0 で加え、室温で1時間攪拌した。-20 まで冷却した後、{ 4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタン (1.2 g, 2 mmol) を加えた。反応溶液を -20 で5時間攪拌した。反応後、4 M の塩酸水で酸性にし、ジエチルエーテルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、溶媒を減圧除去した。粗生成物を昇華 (0.2 ~ 0.3 torr, 80) によって精製し、{ 4 - (4 - ヘキサノキシ - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル } ビス(トリフリル)メタンを94%収率 (1.27 g, 1.88 mmol) で得た。

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 0.83 ~ 0.94 (m, 3H), 1.26 (br, 2H), 1.33 ~ 1.38 (m, 2H), 1.45 ~ 1.52 (m, 2H), 1.84 (s, J = 6.8 Hz, 2H), 4.38 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 4.32 (s, 1H); ^{19}F NMR (CDCl₃, 282 MHz) -75.0 (s, 6F, 2CF₃), -128.4 ~ -128.3 (m, 1F), -133.6 (dt, J = 9.1, 21.3 Hz, 1F), -134.8 (dt, J = 9.1, 21.3 Hz, 1F), -139.8 ~ -139.6 (m, 2F), -140.7 (br, 1F), -156.5 (d, J = 19.7 Hz, 2F).

実施例9 [ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンのパラ位アルコキシ置換体の合成]

ミネラルオイル含有の60%水素化ナトリウム (0.56 g, 14 mmol) を溶解したピリジン (10 mL) 溶液にヘキサノール (1.5 mL, 12 mmol) を0 で加え、

室温で1時間攪拌した。-20℃まで冷却した後、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.89g, 2mmol)を加えた。反応溶液を-20℃で5時間攪拌した。反応後、4Mの塩酸水で酸性にし、ジエチルエーテルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、溶媒を減圧除去した。粗生成物を昇華(0.2~0.3torr, 65℃)によって精製し、4-ヘキサノキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを99%収率(1.02g, 1.98mmol)で得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) 0.91 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H), 1.32~1.37 (m, 4H), 1.43~1.51 (m, 2H), 1.83 (quintet, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 4.44 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 6.19 (s, 1H); $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 282MHz) -75.35 (s, 6F, 2 CF_3), -130.64 (dt, $J = 9.9, 21.2\text{ Hz}$, 1F), -143.16 (br, 1F), -155.31 (d, $J = 21.2\text{ Hz}$, 1F).

実施例10 [リチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成]

実施例4で得られたペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(1mmol)と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1mmol)とをジエチルエーテル(10mL)に溶かし室温で12時間攪拌した後、濃縮乾燥して白い粉末のリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドを得た(100%収率)。この得られたリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの物性を以下に示す。

リチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Lithium Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD , 125MHz) 56.1, 109.0 (dt, $J = 4, 19\text{ Hz}$, 1C, ipso-C), 122.3 (q, $J_{\text{CF}} = 324\text{ Hz}$, 2C, 2 CF_3), 138.5 (d, $J_{\text{CF}} = 247\text{ Hz}$, 2C, 2m-C), 143.0 (d, $J_{\text{CF}} = 251\text{ Hz}$, 1C, p-C), 149.5 (d, $J_{\text{CF}} = 245\text{ Hz}$, 2C, 2o-C).

実施例11 [リチウム{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチドの合成]

実施例6で得られた{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタン(1mmol)と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1mmol)とをジエチルエーテル(10mL)に溶かし室温で12時間攪拌した後、濃縮乾燥して白色固体のリチウム{4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メチドを得た(100%収率)。

実施例12 [銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成]

アルミニウムホイルで光を遮断した反応フラスコ内でペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.20g, 0.40mmol)の水溶液(3mL)に Ag_2CO_3 (66mg, 0.24mmol)を加え室温で12時間攪拌した後、固体が残っているようであれば濾過してから濃縮し、銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの白色固体を得た(収率99%以上)。この得られた銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの物性を以下に示す。

銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Silver(I) Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 282MHz) -162.6 (dt, $J = 7.6, 21.4\text{ Hz}$, 2F, 2m-F), -150.6 (t, $J = 21.4\text{ Hz}$, 1F, p-F), -134.7-134.6 (m, 2F, 2o-F), -79.5 (s, 6F, 2 CF_3).

実施例13 [スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成(その1)]

Sc_2O_3 (21mg, 0.155mmol)とペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.277g, 0.62mmol)を水(0.5mL)中で12時間加熱還流した。その後、未反応の Sc_2O_3 を濾過によって除去し濃縮した。得られた粗生成物をクロロホルムで洗い、未反応のペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを除去した後、真空ポンプで減圧にし、100℃で乾燥することによりスカンジウム(III)

) ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの白色粉末を得た(50%収率)。
 実施例14 [スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成(その2)]

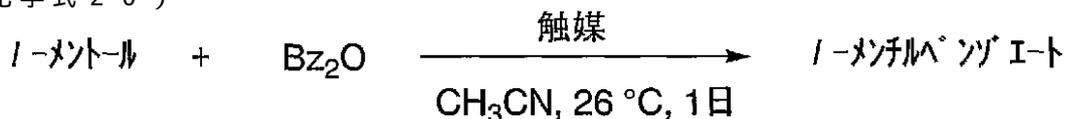
実施例12より得られた銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(0.19g, 0.34mmol)とSc(III)Cl₃·(H₂O)₆(29mg, 0.11mmol)をジエチルエーテル(3mL)中、室温で12時間攪拌した。その後、塩化銀を濾過によって除去し濃縮した。未反応のペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドを除去し、真空ポンプで減圧にし、100℃で乾燥することによりスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの白色粉末を得た(50%収率)。本実施例や実施例13で得られたスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの物性を以下に示す。

スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Scandium(III)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): Mp. > 250 (decomposed); ¹³C NMR (CD₃OD (49.0), 125 MHz) 56.2, 109.0 (dt, J_{CF} = 2, 20 Hz, 1C, ipso-C), 122.3 (q, J_{CF} = 324 Hz, 2C, 2CF₃), 137.8 (d, J_{CF} = 247 Hz, 2C, 2m-C), 142.3 (d, J_{CF} = 251 Hz, 1C, p-C), 148.9 (d, J_{CF} = 245 Hz, 2C, 2o-C); ¹⁹F NMR (CD₃OD, 282 MHz) -166.4 (dt, J = 6.1, 21.3 Hz, 2F, 2m-F), -155.9 (t, J = 21.3 Hz, 1F, p-F), -134.9 ~ -134.9 (m, 2F, 2o-F), -80.9 (s, 6F, 2CF₃) .

実施例15 [メントールのベンゾイル化反応]

実施例13や14で得られたスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドをルイス酸触媒として用いたメントールのベンゾイル化反応を行った(化38)。1-メントール(0.18g, 1mmol)と安息香酸無水物(0.34g, 1.5mmol)を、1mol%のルイス酸触媒としてのスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの存在下、アセトニトリル(4.8mL)中26℃で1日間攪拌しながら反応させた。2, 3滴のトリエチルアミンを加えて反応を止め、5mLの水を加えて濃縮、乾燥し、生成した安息香酸メンチルをジエチルエーテルで抽出し、有機相を¹H NMRで分析したところ、安息香酸メンチルの収率は79%と高収率であった。上記スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドに代えて、従来公知のルイス酸触媒としてスカンジウム(III)トリフラート[Sc(OTf)₃]を用いる以外は上記と同様に反応させたところ、安息香酸メンチルの収率は48%にすぎなかった。これらのことから、本発明のスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドは、既存のルイス酸触媒をはるかに上回る触媒活性を示すことがわかった。

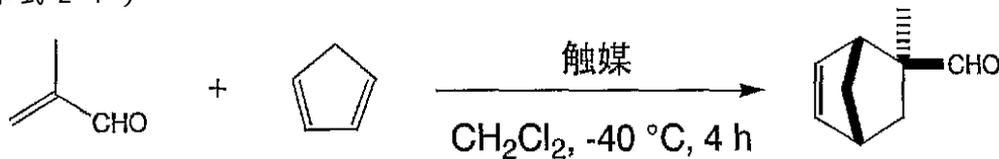
(化学式20)



実施例16 [メタクロレインのディールス-アルダー(Diels-Alder)反応]
 実施例13や14で得られたスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドをルイス酸触媒として用いたメタクロレインのディールス-アルダー反応を行った(化39)。メタクロレイン(0.21mL, 2.6mmol)とシクロペンタジエン(0.56mL, 6.8mmol)を、1mol%のルイス酸触媒としてのスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの存在下、3mLのジクロロメタン中-40℃で4時間攪拌しながら反応させた。2, 3滴のトリエチルアミンを加えて反応を止め、5mLの水を加えて生成した5-ノルボルネン-2-アルデヒドをペンタンで抽出し、濃縮・乾燥後の粗精製物を¹H NMRで分析したところ、5-ノル

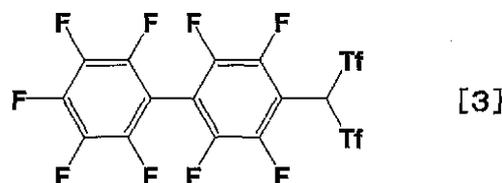
ボルネン - 2 - アルデヒドの収率は 95% (88% exo) と高収率であった。上記スカンジウム (III) ペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メチドに代えて、従来公知のルイス酸触媒としてスカンジウム (III) トリフラート [Sc (OTf)₃] を用いる以外は上記と同様に反応させたところ、5 - ノルボルネン - 2 - アルデヒドはほとんど合成されなかった。次に、このスカンジウム (III) トリフラートを 2 mol% 用いたところ、5 - ノルボルネン - 2 - アルデヒドの収率は 97% (89% exo) であった。これらのことから、本発明のスカンジウム (III) ペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メチドは、既存のルイス酸触媒をはるかに上回る触媒活性を示すことがわかった。

(化学式 21)



上記実施例 5 及び 9 と実施例 7 及び 8 からわかるように、アルキルリチウムは、ペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メタンのパラ位に位置特異的に求核置換反応を起こすのに対し、{4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル}ビス (トリフルリル) メタンとの反応ではその 4 位選択的に求核置換反応を起こす。また、求核反応剤としては、アルキルリチウム等のアルキルアニオンに限らず、アルコキシアニオンも同様な反応性を示すことがわかった。そして、以下の構造式とその下の数値で表された pKa 値 (酢酸) からわかるように、ペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メタンのパラ位をアルキル基あるいはアルコキシ基等の電子供与性基で置換すると、その酸性度は低下したが、{4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル}ビス (トリフルリル) メタンの 4 位に同様な置換基を導入しても、その酸性度は低下しなかった。このことは、{4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル}ビス (トリフルリル) メタンの 4 位への求核置換反応を利用して樹脂等に {4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル}ビス (トリフルリル) メタンを担持してもその超強酸性を保持できることを示しており、{4 - (ペンタフルオロフェニル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル}ビス (トリフルリル) メタンは超強酸性を利用した様々な有機材料及び酸触媒の合成原料として極めて有用であることがわかる。

(化学式 22)



産業上の利用可能性

本発明の製造法により、効率よく簡便に強酸性を有するアリールビス (トリフルリル) メタンを製造することが可能である。本発明のペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メタン等は TfOH よりも強い有機酸であることから、新しいタイプのプロトン酸又は金属塩の共役塩基としての利用が期待される。また、アリールビス (トリフルリル) メタンのアリール基においては様々なアリール基を導入できることから、不斉触媒、機能性材料等への幅広い応用が可能である。

また、本発明のスカンジウム (III) ペンタフルオロフェニルビス (トリフルリル) メチド等の金属アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メチドは、既存のルイス酸触媒より優れた触媒活性を示し、高収率で簡便に有機化合物を合成することができ、本発明の金属アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メチドのアリール基には、様々なアリール基を導入することができることから、不斉触媒や機能性材料等への幅広い応用が期待される。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】平成14年11月7日(2002.11.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項17

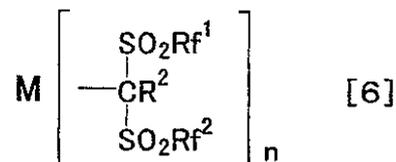
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項17】

一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩。

(化学式8)



(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基(但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項48

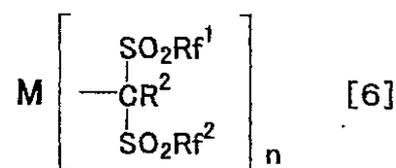
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項48】

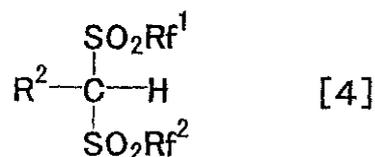
一般式[6]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式[4]で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、炭酸銀とを遮光下で反応させることを特徴とするアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法。

(化学式15)



(式[6]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基(但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

(化学式16)



(式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

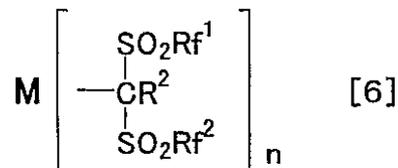
【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 1 】

キルスルホニル)メタンの金属塩
(化学式 9)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基 (但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、 M はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、 n は M 元素の原子価に等しい数値を示す。) (請求項 17) に関し、遷移金属元素が、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム又はハフニウムから選ばれるいずれかの金属元素であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩 (請求項 18) や、 Rf^1 及び Rf^2 が共にトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩 (請求項 19) や、 R^2 が、フェニル基、ナフチル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、4 - (トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロピフェニル基であることを特徴とする請求項 17 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩 (請求項 20) や、アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が、フェニルビス (トリフリル)メタンの金属塩、2 - ナフチルビス (トリフリル)メタンの金属塩、1 - ナフチルビス (トリフリル)メタンの金属塩、2, 4, 6 - トリメチルフェニルビス (トリフリル)メタンの金属塩、4 - (トリフルオロメチル)フェニルビス (トリフリル)メタンの金属塩、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル)フェニルビス (トリ

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 8

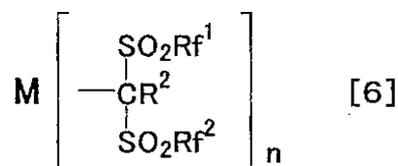
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 8 】

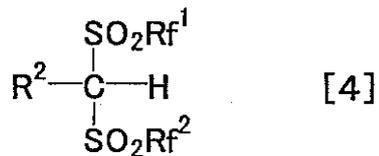
塩又はマグネシウム塩であることを特徴とする請求項 42 記載のアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法 (請求項 47) に関する。

また本発明は、一般式 [6] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法であって、一般式 [4] で表されるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、炭酸銀とを遮光下で反応させることを特徴とするアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の製造方法
(化学式 16)



(式 [6] 中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基 (但し、フェニル基を除く)、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示し、 M はアルカリ金属元素、ア

ルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛又はビスマスから選ばれるいずれかの元素を示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。) (化学式17)



(式[4]中、 R^2 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)(請求項48)や、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩とを反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンと有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルス

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/10978
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C07C317/10, C07C315/00, B01J31/22, C07C69/78, C07C67/08, C07C47/445, C07C45/69//C07F1/02, C07F1/10, C07F5/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C07C317/10, C07C315/00, B01J31/22, C07C69/78, C07C67/08, C07C47/445, C07C45/69, C07F1/02, C07F1/10, C07F5/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	ZHU, Shizheng, Synthesis and reactions of phenyliodonium bis (Perfluoroalkanesulfonyl) methides, Heteroat. Chem., 1994, Vol.5, No.1, pages 9 to 18 Page 11, compound 11a; page 12, compound 10b	1,3 2,4-16
X A	ZHU, Shizheng, a new synthetic route to arylbis (perfluoroalkanesulfonyl)-methanes; structures of tolyldiazonium bis (trifluoromethanesulfonyl) Methide and 4-nitrophenyl, Hydrazonobis (trifluoromethanesulfonyl)methane, J. Fluorine Chem., 1993, Vol.64, Nos. 1 to 2, pages 47 to 60 Pages 48 to 49, compounds 5b to 5e	1,3 2,4-16
X A	JP, 3-254697, A (Konica Corp.), 13 November, 1991 (13.11.91), Pages 6 to 7, compound I-24	1-3 4-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March, 2002 (12.03.02)		Date of mailing of the international search report 26 March, 2002 (26.03.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/10978
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	LISTON, David J. et al., observations on silver salt metathesis reactions with very weakly coordinating anions, J. Am. Chem. Soc., 1989, Vol.111, No.17, pages 6643 to 6648; page 6644, right column, lines 1 to 7	17-21, 48 22-47, 49-58
A	US, 4049861, A (Minnesota Mining and Co.), 20 September, 1977 (20.09.77), & JP 51-126222 A & DE 2609148 A1 & GB 1546887 A	17-58

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/10978
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C07C317/10, C07C315/00, B01J31/22, C07C69/78, C07C67/08, C07C47/445, C07C45/69 // C07F1/02, C07F1/10, C07F5/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C07C317/10, C07C315/00, B01J31/22, C07C69/78, C07C67/08, C07C47/445, C07C45/69 、C07F1/02, C07F1/10, C07F5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	ZHU, Shizheng Synthesis and reactions of phenyliodonium bis(perfluoroalkanesulfonyl) methides, Heteroat. Chem., 1994, Vol.5 No.1, p.9-18 1 1 頁化合物11a、1 2 頁化合物10b	1, 3 2, 4-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	12. 03. 02	国際調査報告の発送日
		26.03.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司	4H 9049
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/10978
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	ZHU, ShiZheng, A new synthetic route to arylbis(perfluoroalkanesulfonyl)- methanes: structures of tolyldiazonium bis(trifluoromethanesulfonyl)methide and 4-nitrophenylhydrazonobis(trifluoromethanesulfonyl)methane, J. Fluorine Chem., 1993, Vol.64 No.1-2, p.47-60 48~49頁化合物5b~5e	1,3 2,4-16
X A	JP 3-254697 A (コニカ株式会社) 1991.11.13 (ファミリーなし) 6~7頁化合物I-24	1-3 4-16
X A	LISTON, David J. et al., Observations on silver salt metathesis reactions with very weakly coordinating anions, J. Am. Chem. Soc., 1989, Vol.111 No.17, p.6643-6648 6644頁右欄1~7行	17-21,48 22-47,49-58
A	US 4049861 A (Minnesota Mining and Company) 1977.09.20 &JP 51-126222 A &DE 2609148 A1 &GB 1546887 A	17-58

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 7 C 67/08	C 0 7 C 67/08	
C 0 7 C 69/76	C 0 7 C 69/76	Z
C 0 7 C 315/04	C 0 7 C 315/04	
C 0 7 F 1/02	C 0 7 F 1/02	
C 0 7 F 1/10	C 0 7 F 1/10	
C 0 7 F 5/00	C 0 7 F 5/00	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。