

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

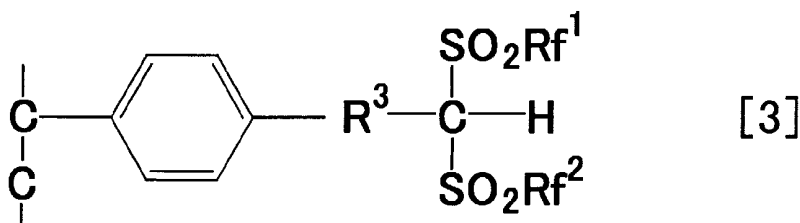
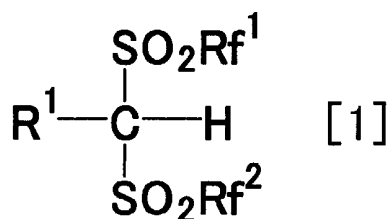
(10) 国際公開番号
WO 02/072643 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/00, B01J 31/06, C07C 49/83, 45/69, 33/30, 29/38, 43/303, 41/56, 69/78, 67/08, C07B 61/00, C07F 1/02, 5/00
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石原 一彰 (ISHIHARA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒483-8012 愛知県江南市 般若町東山 7 8 番地 Aichi (JP). 山本 尚 (YAMAMOTO, Hisashi) [JP/JP]; 〒466-0815 愛知県名古屋市 昭和区山手通一丁目 1 7 番 1 号 B 4 0 2 号室 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02309
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 12 日 (12.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-68985 2001 年 3 月 12 日 (12.03.2001) JP
特願2001-283218 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

[続葉有]

(54) Title: POLYMER-SUPPORTED ARYLBIS(PERFLUOROALKYLSULFONYL)-METHANE

(54) 発明の名称: 高分子担持型アリアルビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン



(57) Abstract: A solid acid catalyst with which a reaction proceeding with a BrFnsted acid or Lewis acid catalyst is efficiently conducted, for example, the benzoylation of an alcohol can be easily conducted, and which can be easily recovered and reused. The solid acid catalyst is excellent from the standpoints of toxicity, environment, etc. An arylbis(perfluoroalkylsulfonyl)methane represented by the general formula [1] (wherein R¹ represents (un)substituted aryl and Rf¹ and Rf² each independently represents perfluoroalkyl),

[続葉有]



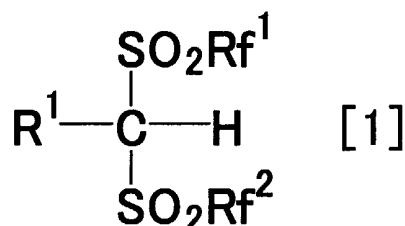
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

e.g., pentafluorophenylbis(perfluoroalkylsulfonyl)methane, is fixed to a polystyrene resin through bonding in the para-position to thereby obtain a polystyrene-supported arylbis(perfluoroalkylsulfonyl)methane represented by the general formula [3] (wherein R^3 represents (un)substituted arylene and Rf^1 and Rf^2 are the same as defined above).

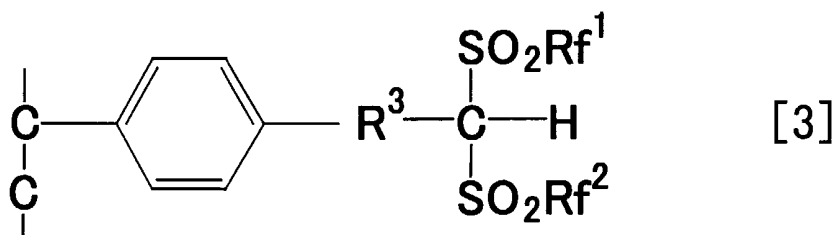
(57) 要約:

ブレンステッド酸やルイス酸触媒で進行させる反応を効率よく行い、例えばアルコールのベンゾイル化反応をも容易に進行させ、且つ、触媒の回収や再利用も容易とする、毒性、環境等の点から優れた固体酸触媒を提供するものである。一般式 [1] (式 [1] 中、 R^1 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、例えばペンタフルオロフェニルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンのパラ位を、ポリスチレン樹脂に担持させ、一般式 [3] (式 [3] 中、 R^3 は置換又は非置換のアリーレン基、 Rf^1 及び Rf^2 は前記と同じ。) で表されるポリスチレン担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを得る。

(化学式 1)



(化学式 2)



明 細 書

高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン

5 技術分野

本発明は、ポリスチレン樹脂等の高分子に担持させたアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン、すなわち高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンや、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ブレンステッド酸触媒等の触媒や、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（ $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ；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 α 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（ CH_2Tf_2 ； $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = -1$ ）（J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984）やフェニルビス（トリフリル）メタン（ PhCHTf_2 ； $\text{pK}_a(\text{MeCN}) = 7.83$ ）（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 ΔG_{acid} （気体状態）は次のようになっている（J. Am. Chem. Soc. 116, 3047, 1994）： MeSO_3H （315.0） $<$ CH_2Tf_2 （310.5） $<$ PhCHTf_2 （310.3） $<$ TfOH （299.5） $<$ NHTf_2 （291.8） $<$ CHTf_3 （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、そのブレン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）。1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。

20 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）。

25 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

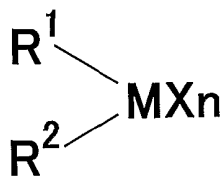
5 してデザインされたルイス酸触媒は有機化合物の官能基とコンプレックスを作って、起こって欲しい反応へとまっすぐに導いて行く。このような点からして、ルイス酸触媒は人工の酵素にもたとえられるが、従来のルイス酸触媒は酵素を用いた場合のように反応性や選択性はそれ程高くはなく、充分なものではなかった。そのため、優れた選択性や反応性を

10 有し、さらには温和な条件下で反応が可能であり、且つ、回収率がよく再利用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 $M[RfSO_2-N-SO_2Rf']_n$ あるいは $M[RfSO_2-N-SO_2Rf']_n \cdot mH_2O$ (Rf 及び Rf' は、炭素原子数 1～8 のペル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 7-2463

15 38 号公報) や、次式

20 (化学式 1)



[式中、 X は $-N(Tf^1)Tf^2$ [Tf^1 は $-SO_2Rf^1$ を表し、 Tf

^{2} は $-\text{SO}_2\text{Rf}^2$ (Rf^1 および Rf^2 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、 $-\text{OR}^3$ または $-\text{N}(\text{Tf}^3)\text{R}^4$ 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、 $-\text{OR}^5$ または $-\text{N}(\text{Tf}^4)\text{R}^6$ [Tf^3 は $-\text{SO}_2\text{Rf}^3$ を表し、 Tf^4 は $-\text{SO}_2\text{Rf}^4$ (Rf^3 および Rf^4 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、 $-\text{N}(\text{Tf}^1)\text{Tf}^2$ 、 $-\text{N}(\text{Tf}^3)\text{R}^4$ または $-\text{N}(\text{Tf}^4)\text{R}^6$ 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 $\text{M}^+(\text{X}_1^-)_q$ (式中、 M は周期律表 IIIA 族からVB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 $[(\text{RfSO}_2)_3\text{C}]_n\text{M}_2$ (但し、 Rf 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。

超強酸性を有する固体触媒としてはナフィオン(デュポン社製)が知られているが、このものは水やアルコール等優れた膨潤能を示すものの、有機反応によく用いられる非プロトン性有機溶媒には余り膨潤しない。超強酸性を有する固体触媒を膨潤した状態で触媒として用いることができれば、ナフィオンを超える優れた固体触媒といいうることから、有機溶媒(例えば、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒等)に対し優れた膨潤能を示す固体触媒が求められていた。本発明の課題は、ブレンステッド酸やルイス酸触媒で進行する殆どの反応に利用でき、回収率が高く、再利用が容易であって、汎用性があり、金属を含まないことから環境にも優しい、固体触媒として有用な高分子担持型アリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンや、かかる化合物の製造方法や、かかる化合物からなるブレンステッド酸触媒等の触媒や、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。

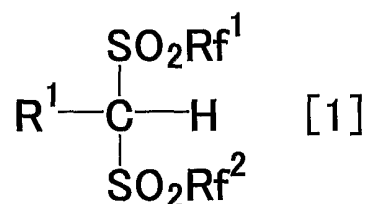
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究し、トリフリル源としての求電子反応剤にトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム(TfNa)とトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf₂O)を用いることによりペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを合成し、このペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンとLiOH・H₂Oとをジエチルエーテル中で反応させることによりリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドを合成し、このリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドと4-ブromoポリスチレン樹脂を、ブチルリチウムの存在下、ベンゼンとTHFの混合溶媒中で反応させ、ポリスチレン樹脂のフェニルアニオンをペンタフルオロフ

エニルビス（トリフリル）メタンのパラ位に特異的に求核置換反応をさせることにより得られるポリスチレン担持ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンが、ブレンステッド酸やルイス酸触媒としてアルコールのアシル化反応や、アルドール反応、アリル化反応等の優れた酸触媒となることを見い出し、本発明を完成するに至った。

発明の開示

すなわち本発明は、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）メタンが有機高分子樹脂に担持されたことを特徴とする高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン

（化学式２）

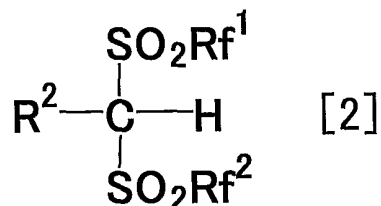


（式〔１〕中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。）（請求項１）や、有機高分子樹脂が、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーであることを特徴とする請求項１記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン（請求項２）や、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーが、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマーであることを特徴とする請求項２記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン（請求項３）や、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマーが、ポリスチレン樹脂であることを特徴とする請求項３記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアル

- キルスルホニル) メタン (請求項 4) や、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) メタンが、そのアリール基の求電子性置換基と有機高分子のアニオンとの反応により、有機高分子に担持されたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の高分子
- 5 担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン (請求項 5) や、一般式 [1] における R^1 及び R^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 ~ 5 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン (請求項 6) や、一般式 [1] における R^1 が、フェニル基、ナフチル基、2,
- 10 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 ~ 6 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン (請求項 7) や、アリールビス (パーフル
- 15 オロアルキルスルホニル) メタンが、フェニルビス (トリフリル) メタン、2-ナフチルビス (トリフリル) メタン、1-ナフチルビス (トリフリル) メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス (トリフリル) メタン、4-(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-ビス (トリフルオロメチル) フェニルビス (トリフリル)
- 20 メタン、ペンタフルオロフェニルビス (トリフリル) メタン、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) メタンであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン (請求項 8) に関する。
- 25 また本発明は、請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法であって、

塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーと、一般式〔2〕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）メタンの金属塩とを反応させることを特徴とする高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法

5 (化学式 3)



- (式〔2〕中、 R^2 は求電子性置換基を有するアリール基、 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9)や、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーとして、ハロアルキル樹脂ポリマーを用いることを特徴とする請求項9記載
- 10 の高分子担持型アリールビス（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、ハロアルキル樹脂ポリマーとして、ハロゲノポリスチレン樹脂を用いることを特徴とする請求項10記載の高分子担持型アリールビス（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11）や、ハロゲノポリスチレン樹脂として、4-ブ
- 15 ロモポリスチレン樹脂を用いることを特徴とする請求項11記載の高分子担持型アリールビス（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12）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、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
- 20 スから選ばれるいずれかの金属塩であることを特徴とする請求項9～12のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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13）や、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 1 3 記載の高分子担持型アリールビス（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 1 4）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、ペンタフルオロビス（トリフルオロメチルスルホン）のリチウム塩であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 4 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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 1 5）や、塩基性反応剤としてブチルリチウムを用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 5 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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 1 6）や、溶媒としてベンゼンとテトラヒドロフランの混合物を用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 6 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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 1 7）に関する。
- 15 さらに本発明は、請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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（請求項 1 8）や、ブレンステッド酸触媒であることを特徴とする請求項 1 8 記載の触媒（請求項 1 9）や、請求項 1 8 又は 1 9 記載の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、
- 20 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（請求項 2 0）や、触媒反応が、アセタール化反応、アルコールのアシル化反応、アルドール型反応、アリル化反応、ディールス－アルダー反応、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、エン反応又はカチオン重合反応であることを特徴とする
- 25 請求項 2 1 記載の有機化合物の合成方法（請求項 2 1）に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子担持型アリールビス（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〔1〕（式〔1〕中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基、 R^{f1} 及び R^{f2} は互いに独立してパーフルオロアルキル

5 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）メタンが有機高分子樹脂に化学的及び／又は物理的に担持されたものであるが、アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンが、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーに化学的に担持されたもの、例えば、アリー

10 ルビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンのアリール基の求電子性置換基と有機高分子のアニオンとの反応により化学的に担持されたものが好ましく、また、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーとしては、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマー、分子内に水酸基を有する樹脂ポリマー等を挙げる

15 ことができ、より具体的には、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリエチレングリコールが担持されたポリスチレン（商品名：テンタゲル；TENTAGEL）等に担持されたものを例示することができる。これらアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを担持する担体としてのポリスチレン樹脂等の高分子樹脂は、ホモポリマーであってもよく、コポリマーであってもよい。

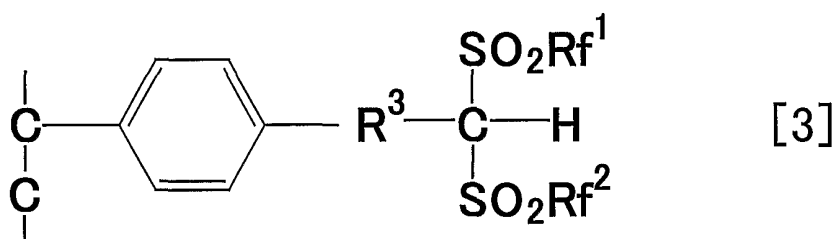
20

また、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）メタンが、ペンタフルオロフェニルビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの場合は、そのパラ位において有機高分子樹脂に担持されたものが、また {4-（ペンタフルオロフェニル）-2,

25 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル} ビス（トリフリル）メタンの場合は、その4'位において有機高分子樹脂に担持されたものが、それぞ

- れ簡便に合成することができるので有利である。そしてまた、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）メタンがポリスチレン樹脂に担持されたアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンとして、一般式〔3〕で表されるポリスチレン担持型
5. アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを例示することができる。

（化学式 4）



（式〔3〕中、 R^3 は置換又は非置換のアリレン基、 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。）

- 10 上記一般式〔1〕及び一般式〔3〕における Rf^1 及び Rf^2 としては、互いに同一または相異なっているよいパーフルオロアルキル基、好ましくはトリフルオロメチル基等のC1～8のパーフルオロアルキル基を示し、これらを含む $-\text{SO}_2\text{Rf}^1$ や $-\text{SO}_2\text{Rf}^2$ 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
- 15 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、パーフルオロイソ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 上記一般式〔1〕における R^1 としては、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基を挙げることができ、また、上記式〔3〕における R^3 としては、置換又は非置換のフェニレン

基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基を挙げることができ、これらの場合の置換基としては、メチル基等のC 1～4の低級アルキル基、トリフルオロメチル基等のC 1～4のハロゲン化低級アルキル基、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
5 などを例示することができる。かかるR¹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、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、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。
10

本発明のポリスチレン樹脂等の高分子担持型アリールビス(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、フェニルビス(トリフリル)メタン、2-ナフチルビス(トリフリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフリル)メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタン、4-(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-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、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}
15 ビス(トリフリル)メタン等を具体的に例示することができる。
20

本発明の高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法としては、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマー、例えばハロアルキル樹脂ポリマーと、前記一般式[2](式[2]中、R²は求電子性置換基を有するアリール基、
25 R^{f1}及びR^{f2}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)メタンの金

- 属塩とを反応させる方法であれば特に制限されるものではなく、アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩の求核置換反応により、樹脂ポリマー分子中のアニオンにアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン金属塩の求電子性置換基を反応させる
- 5 ことにより、本発明の高分子担持型アリールビス（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。一般式〔2〕における R^2 は、 $-NH_3^+$ 、 $-CF_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_3$ 等の求電子性置換基（電子求引性基）を有するフェニル基、ナフチル基、
- 10 ビフェニル基等のアリール基を示し、 R^{f1} 及び R^{f2} は、前記と同様に互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。また、上記ハロアルキル樹脂ポリマーとしては、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマー等を挙げることができ、中でも4-ブROMOPOLYSTYRENE樹脂等のハロゲノポリスチレン樹脂を好適に例示することができ、特に、
- 15 4-ブROMOPOLYSTYRENE樹脂と、ペンタフルオロフェニルビス（パーフルオロアルキルスルホニル）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（トリフルイル）メタンとを用いた場合、一段階の反応で担持させることができる。これらの樹脂ポリマーはホモポリマーであっても、コポリマーであってもよい。
- 20 コポリマーとしては、例えば、スチレンとジビニルベンジルとの共重合体の架橋構造のものを好適に例示することができる。

上記アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩としては、金属塩を構成する元素がアルカリ金属元素（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）、アルカリ土類金属元素（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）、遷移金属元素（スカンジウム、イットリ

25

ウム、ランタノイド、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、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、オスミウム、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)、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛、ビスマス等からなる金属塩を例示することができ、中でも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)メタンのリチウム塩、すなわち、リチウム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)メチドや{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)メタンのリチウム塩、すなわち、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)メチドを特に好適に例示することができる。

このようなポリスチレン樹脂に担持されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を製造するには、例えば、上記一般式[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、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[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

等のアリール金属の水酸化物や、水酸化カルシウム等のアリール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。

上記一般式〔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）メタンの具体例としては、フェニルビス（トリフリル）メタン、2-ナフチルビス（トリフリル）メタン、1-ナフチルビス（トリフリル）メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス（トリフリル）メタン、4-（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-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、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（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、 TfOH より強い有機酸であることから{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）メタンやペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを用いることが好ましい。

また、上記一般式〔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）メタンの製造方法としては、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い。こ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
5 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
10 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。

上記一般式〔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)メタンの製造方法に用いられるパーフルオロアルキルスル
15 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
20 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。

上記一般式〔1〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルス
25 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2～20 mol %、好ましくは5～10 mol %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、80～150℃、特に100～120℃で12～48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 (EtOAc) 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 [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塩基性反応剤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 $t\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuMgCl}$ 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 (F_3CO_2)、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 C1～8 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 F_3CO_2 が好ましい。上記アリー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 F_3CO_2 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、高収率でアリールビス（トリフルオロメチルスルホニル）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、例えばアリールメチルトリフロン等のアリー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等を -78°C で加え、5～10 分間反応させ、反応後に F_3CO_2 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°C で加え 30 分間、 0°C で 30 分間反応させ、反応後に -78°C で F_3CO_2 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ことはできるが、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、高収率でアリールビス（トリフルオロメチルスルホニル）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）メタンを得るため、アリールメチルトリフロン等の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当量のアルキルリチウム等の有機金属や1.0～1.2当量の TF_2O 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 $t\text{-BuLi}$ （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 TF_2O 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かな合成されないが、ベンジルトリフロンに対し2.2当量の $t\text{-BuLi}$ 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 $t\text{-BuLi}$ 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ブ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 $t\text{-BuLi}$ と0.5当量の TF_2O 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 Tf_2O をベースに高収率で得ることができる。

- 本発明の高分子担持型アリールビス（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樹脂ポリマーとアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩との反応は、例えば、樹脂ポリマーをトルエン、ベンゼン等の溶媒に膨潤させ、不活性ガス雰囲気中で塩基性反応剤を添加し $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 60°C に加熱し、攪拌した後、室温に戻し溶液部分を除去した樹脂に、反応溶媒を加え一旦、 $-10 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 0°C に冷却し、アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩を加えて室温とし攪拌した後、 $25 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 70°C に加熱して、樹脂ポリマーにアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを担持させ、冷却、洗浄、乾燥して高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを得ることができる。上記塩基性反応剤としては、樹脂ポリマーにアニオンを発生させ得るものであれば特に制限されないが、ブチルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、反応溶媒としてはベンゼンとテトラヒドロフランの混合液が反応収率の点で好ましい。ベンゼンはトルエンと異なり、上記ブチルリチウム等と反応することがなく、収率が低下しない。
- 本発明の触媒としては、上記本発明の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを有効成分として含有している固体酸触媒であればどのようなものでもよく、例えば、上記一般式〔2〕で表されるポリスチレン担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンからなるブレンステッド酸触媒を好適に例示することができる。本発明の触媒は、回収や再利用が簡単であり、また、製造が容易であることから、きわめて実用的であるといえる。本発明の固体酸

触媒は、アルコールのアシル化反応、向山アルドール反応、桜井－細見アリル化反応、ケトンのアセタール化反応等に有利に用いることができ、特に上記一般式〔２〕で表されるポリスチレン担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン等からなるブレンステッド酸触媒を用いたアルコールのアシル化反応においては、アセチル化はもちろん、反応性の低いベンゾイル化も容易に進行させることができる。高分子担持型ブレンステッド酸の中でも酸触媒となりうる強い酸性プロトン

5 触媒を用いたアルコールのアシル化反応においては、アセチル化はもちろん、反応性の低いベンゾイル化も容易に進行させることができる。高分子担持型ブレンステッド酸の中でも酸触媒となりうる強い酸性プロトン

10 触媒を用いたアルコールのアシル化反応においては、アセチル化はもちろん、反応性の低いベンゾイル化も容易に進行させることができる。高分子担持型ブレンステッド酸の中でも酸触媒となりうる強い酸性プロトン

触媒を有するものとしては、現在までのところナフィオン（デュポン社製）以外殆ど知られていないが、かかるナフィオンを触媒として上記ベンゾ

10 イル化を試したが全く反応は進行しなかったことからしても、本発明の触媒の有用性が明らかである。

このように、本発明のポリスチレン担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン等の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを触媒として用いることにより、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

15 できる。かかる合成方法としては、上記高分子担持型担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを有効成分とする触媒の存在下、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

20 しては、前記アルコールのアシル化反応（アセチル化、ベンゾイル化反応）、アルドール型反応、アリル化反応、アセタール化反応の他、ディールス－アルダー反応、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、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、共役付加

25 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。

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 (Daicel, 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。

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ハロメチル (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：ヘキサンーE t O A c）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（T f N a）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ハロ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。また表1から、ペンタフルオロフェニルメチルトリフロンが、収率89%で得られたことがわかる。

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

15 ベンジルトリフロン (2-Benzyl Triflone; J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994): IR (KBr) 1362, 1347, 1223, 1198, 1188, 1125, 776, 698, 640, 525, 507 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.48 (s, 2H), 7.42-7.47 (m, 5H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ -77.6 (s, 3F, CF₃).

2-ナフチルメチルトリフロン (2-Naphthylmethyl Triflone): IR

(KBr) 1358, 1345, 1221, 1194, 1125, 831, 756, 658, 608, 486 cm^{-1} ;
 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.65 (s, 2H), 7.50 (dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 1H),
 7.54–7.58 (m, 2H), 7.86–7.94 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 56.3,
 119.8 (q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C), 120.3, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.1,
 5 129.2, 131.5, 133.1, 133.6; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.6 (s, 3F,
 CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$: C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S,
 11.69. Found C, 52.51; H, 3.33; F, 20.81; S, 11.65.

1-ナフチルメチルトリフロン (1-Naphthylmethyl Triflone): IR
 (KBr) 1510, 1358, 1223, 1200, 804, 776, 658, 486 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 ,
 10 300 MHz) δ 4.99 (s, 2H), 7.53 (dd, $J=7.8, 8.4$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J=7.8$
 Hz, 1H), 7.58 (ddd, $J=0.9, 6.9, 8.3$ Hz, 1H), 7.65 (ddd, $J=1.5, 6.9,$
 8.4 Hz, 1H), 7.93 (dd, $J=1.5, 8.3$ Hz, 1H), 7.98 (dd, $J=8.4$ Hz, 1H),
 8.04 (dd, $J=0.9, 8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 53.0, 119.2,
 120.0 (q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C), 123.3, 125.3, 126.5, 127.5, 129.0, 131.1,
 15 131.5, 132.3, 134.0; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -78.1 (s, 3F, CF_3).
 Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$: C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69.
 Found C, 52.53; H, 3.29; F, 20.75; S, 11.73.

2,4,6-トリメチルフェニルメチルトリフロン (2,4,6-
 Trimethylphenylmethyl Triflone): IR (KBr) 1358, 1206, 1117, 864, 619,
 20 550, 500, 469 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 2.29 (s, 3H), 2.43 (s,
 6H) 4.62 (s, 2H), 6.96 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 20.3, 21.0
 (2C), 49.8, 117.0, 120.0 (q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 129.9 (2C), 139.7
 (2C), 139.8; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -79.7 (s, 3F, CF_3). Anal.
 Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$: C, 49.62; H, 4.92; F, 21.40; S, 12.04. Found
 25 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) δ 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) δ -77.5 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 3F, CF_3).

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) δ 4.60 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 8.01 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 55.0, 119.6 (q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 122.6 (q, $J_{\text{CF}}=272$ Hz, 2C, 2CF_3), 124.2 (septet, $J_{\text{CF}}=4$ Hz, 1C), 126.1, 131.3 (2C), 132.9 (q, $J_{\text{CF}}=34$ Hz, 2C); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.4 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 6F, 2CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_2\text{F}_9\text{S}$: 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.

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) δ 4.64; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 44.3, 100.0 (dt, $J_{\text{CF}}=4$, 17 Hz, 1C, ipso-C), 119.5 (q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 137.9 (d, $J_{\text{CF}}=251$ Hz, 2C, 2m-C), 142.8 (d, $J_{\text{CF}}=258$ Hz, 1C, p-C), 145.9 (d, $J_{\text{CF}}=252$ Hz, 2C, 2o-C); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -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 $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_8\text{S}$: 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.

実施例 3 [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°C まで冷却してから1.1当量(0.55 mmol)の $t\text{-BuLi}$ (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 TF_2O (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

5 -78°C に冷却した後、1.1当量(0.55 mmol)の $t\text{-BuLi}$ (0.34 mL, 1.6 Mのペンタン溶液)を加え、10分間攪拌した後、 TF_2O (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、

10 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、濃縮してアリールビス(トリフルル)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。各アリールメチルトリフロンの収率を表2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 2

アリールメチルトリフロン	アリールビス(トリフルル)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

15

フェニルビス(トリフルル)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 (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.97 (s, 1H), 7.54–7.68 (m, 5H); ^{13}C NMR

20 (CDCl_3 , 125 MHz) δ 80.7, 119.3, 119.3 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF₃),

130.0 (2C), 131.8 (br), 132.9 (2C); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.8 (s, 6F, 2CF_3).

2-ナフチルビス(トリフルリル)メタン (2-Naphthylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, 1103, 646, 586 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.10 (s, 1H), 7.61-7.71 (m, 3H), 7.92-7.99 (m, 2H), 8.03 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 80.9, 116.3, 119.3 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 127.7, 128.0, 128.8, 129.1, 130.1, 132.8, 133.4, 134.7; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.6 (s, 6F, 2CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 405.9768, found 405.9761.

10 1-ナフチルビス(トリフルリル)メタン (1-Naphthylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, 770, 650, 504 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 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); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 74.6, 114.1 (s, 1C, ipso-C), 119.4 (q, $J_{\text{CF}}=328$ Hz, 2C, 2CF_3), 119.9, 125.4, 127.0, 128.9, 130.1, 131.5, 131.7, 133.8, 134.0; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -74.2 (s, 6F, 2CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 405.9768, found 405.9761.

2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフルリル)メタン (2,4,6-Trimethylphenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1397, 1383, 1217, 1119, 1107, 642, 590 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 2.33 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 6.48 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.08 (2, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 20.2, 21.1, 22.2, 77.7, 115.9, 119.4 (q, $J_{\text{CF}}=328$ Hz, 2C, 2CF_3), 130.4, 132.2, 140.0, 142.2, 142.6; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -76.3 (s, 6F, 2CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 398.0081, found 398.0089.

4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン (4-

(Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1393, 1383, 1327, 1231, 1171, 1136, 1111, 860, 671, 610 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.98 (s, 1H), 7.84 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 80.4, 120.0 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 123.8 (q, $J_{\text{CF}}=271$ Hz, 1C, CF_3), 124.2, 5 127.6 (q, $J=4$ Hz, 2C), 133.0 (2C), 135.6 (q, $J_{\text{CF}}=33$ Hz, 1C); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.5 (s, 6F, 2CF_3), -64.7 (s, 3F, CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{F}_9\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 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) 10 1395, 1374, 1285, 1223, 1194, 1179, 1144, 1105, 936, 909, 629, 519 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.05 (s, 1H), 8.13 (s, 2H), 8.18 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 78.9, 119.2 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 122.2 (q, $J_{\text{CF}}=272$ Hz, 2C, 2CF_3), 122.9, 126.7 (septet, $J_{\text{CF}}=4$ Hz), 131.6 (s, 2C), 133.8 (q, $J=35$ Hz, 2C); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.2 15 (s, 6F, 2CF_3), -64.3 (s, 6F, 2CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4\text{F}_{12}\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 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 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) 1522, 1501, 1347, 1321, 1198, 1127, 1024, 988, 613 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 20 300 MHz) δ 6.21 (brs, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 70.4, 98.0 (s, 1C, ipso-C), 119.2 (q, $J_{\text{CF}}=330$ Hz, 2C, 2CF_3), 137.8 (d, $J_{\text{CF}}=258$ Hz, 1C, m-C), 138.6 (d, $J_{\text{CF}}=257$ Hz, 1C, m-C), 144.7 (d, $J_{\text{CF}}=264$ Hz, 1C, p-C), 145.4 (d, $J_{\text{CF}}=262$ Hz, 1C o-C), 147.2 (d, $J_{\text{CF}}=262$ Hz, 1C, o-C); ^{13}C NMR (CD_3OD (δ 49.0), 125 MHz) δ 56.2, 109.1 (dt, $J=6, 19$ 25 Hz, 1C, ipso-C), 122.4 (q, $J_{\text{CF}}=324$ Hz, 2C, 2CF_3), 138.5 (d, $J_{\text{CF}}=250$ Hz, 2C, 2m-C), 143.0 (d, $J_{\text{CF}}=251$ Hz, 1C, p-C), 150.0 (d, $J_{\text{CF}}=245$ Hz,

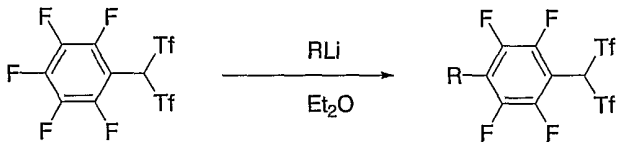
1C, o-C), ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -157.9 (dt, $J=6.2$, 21.5 Hz, 1F, m-F), -156.8 (dt, $J=6.2$, 21.5 Hz, 1F, m-F), -142.6 (tt, $J=5.9$, 21.5 Hz, 1F, p-F), -140.3 (br, 1F, o-F), -127.7 (ddd, $J=5.9$, 15.2, 21.5 Hz, 1F, o-F), -75.2 (s, 6F, 2CF_3); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_0\text{F}_{11}\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$
 5 445.9141, found 445.9137.

実施例4 [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、ペンタフルオロフェニルメチルト
 10 リフロン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
 15 の Tf_2O 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)メタンは Tf_2O 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(トリフリル)メタンのパラ位特異的な求核置換
 20 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(トリフリル)メタンのパラ位
 25 置換体は、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)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「B n」はベンジル基を表す。

表 3

		
RLi (当量)	条件	収率 (%)
<i>t</i> -BuLi (3)	-78°C, 1時間	87
BuLi (3)	-78°C, 1時間	>95
BnLi (5)	-78°C, 6 時間	83
PhLi (3)	-78°C から室温, 1日	>95
3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂ Li (5)	-20°C から室温, 3時間	75
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ Li (5)	-20°C から室温 3時間	70

実施例 5 [{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) の THF (50 mL) 溶液にアルゴン雰囲気下、-78°C 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-ブromo琥珀酸イミド (NBS) (26.7 g, 150 mmol)、AIBN (0.

99 g, 6 mmol)、四塩化炭素 (100 mL) 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、285 mmolのNBS、15 mmol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: 5 ヘキサン-酢酸エチル=100:1) により精製し、4-(ブロモメチル) パーフルオロビフェニル (7.36 g, 18 mmol, メチルリチウムからの総収率60%) を単離した。

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.58 (s, 2H, CH_2Br); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -138.02 (dd, $J=10.6, 19.8$ Hz, 2F), -138.56 (dt, $J=9.1, 20.3$ Hz, 2F), -142.36 (dd, $J=10.6, 19.8$ Hz, 2F), -150.59 (t, $J=20.3$ Hz, 1F), -161.08 (dt, $J=7.1, 20.3$ Hz, 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} (トリフルル) メタンの合成;

15 4-(ブロモメチル) パーフルオロビフェニル (3.68 g, 9 mmol) とトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム (1.69 g, 10.8 mmol) をプロピオニトリル (30 mL) 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} (トリフルル) メタン (3.91 g, 8.46 mmol, 94%収率) を単離した。

25 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.75 (s, 2H, CH_2Tf); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -78.24 (s, 3F, CF_3), -136.82~-136.62 (m, 1F), -137.72 (dd,

$J=10.7, 18.3 \text{ Hz}, 2F$), $-138.84 \text{ (dd, } J=10.7, 18.3 \text{ Hz}, 2F)$, $-149.69 \text{ (t, } J=21.3 \text{ Hz}, 1F)$, $-160.63 \text{ (dt, } J=6.1, 21.3 \text{ Hz}, 2F)$.

{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(トリフルル)メタンの合成;

- 5 {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}(トリフルル)メタン(4.6 g, 10 mmol)を溶解したジエチルエーテル(120 mL)の溶液に、アルゴン雰囲気下、 -78°C でtert-ブチルマグネシウムクロリド(5 mL, 10 mmol, 2.0 Mのジエチルエーテル溶液)を加えた。反応溶液を -78°C で0.5時間攪拌した後、さらに 0°C で0.5時間攪拌した。再度、 -78°C まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(0.84 mL, 5 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。引き続き、 -78°C でtert-ブチルマグネシウムクロリド(3.75 mL, 7.5 mmol, 2.0 Mのジエチルエーテル溶液)を加えた。反応溶液を -78°C で0.5時間攪拌した後、 0°C で0.5時間攪拌した。再度、 -78°C まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(0.84 mL, 5 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、水を加え、更に1 M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。粗生成物を昇華($8 \sim 9 \text{ Pa}$, 150°C)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(トリフルル)メタン(2.79 g, 4.7 mmol, 47%収率)を単離した。
- 20

- 25 $^1\text{H NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz}) \delta 6.32 \text{ (s, 1H, CH)}$, $^{19}\text{F NMR (CDCl}_3, 282 \text{ MHz}) \delta -75.1 \text{ (s, 6F, } 2\text{CF}_3)$, $-127.72 \sim -127.58 \text{ (m, 1F)}$, $-133.43 \text{ (dt, } J=10.2, 21.3 \text{ Hz, 1F)}$, $-134.60 \text{ (dt, } J=9.4, 21.3 \text{ Hz, 1F)}$, -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 6 [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]

- 5 実施例 3 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 (1 mmol) と、LiOH · H₂O (1 mmol) とをジエチルエ
ーテル (10 mL) 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
10 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): ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ
56.1, 109.0 (dt, J=4, 19 Hz, 1C, ipso-C), 122.3 (q, J_{CF}=324 Hz, 2C,
2CF₃), 138.5 (d, J_{CF}=247 Hz, 2C, 2m-C), 143.0 (d, J_{CF}=251 Hz, 1C, p-C),
15 149.5 (d, J_{CF}=245 Hz, 2C, 2o-C)。

実施例 7 [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 5 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 (1 mmol)
20 と、LiOH · H₂O (1 mmol) とをジエチルエーテル (10 mL)
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 8 [銀 (I) ペンタフルオロフェニルビス (トリフリル) メチドの
25 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（0.20 g, 0.40 mmol）
の水溶液（3 mL）に Ag_2CO_3 （66 mg, 0.24 mmol）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
5 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}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ
-162.6 (dt, $J=7.6, 21.4$ Hz, 2F, 2m-F), -150.6 (t, $J=21.4$ Hz, 1F, p-F),
10 -134.7-134.6 (m, 2F, 2o-F), -79.5 (s, 6F, 2CF₃).

実施例9 [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 （21 mg, 0.155 mmol）とペンタフルオロフェニ
ルビス（トリフリル）メタン（0.277 g, 0.62 mmol）を水
15 （0.5 mL）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
20 末を得た（50%収率）。

実施例10 [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8により得られた銀（I）ペンタフルオロフェニルビス（トリフ
リル）メチド（0.19 g, 0.34 mmol）と $\text{Sc(III)Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ （29 mg, 0.11 mmol）をジエチルエーテル（3 mL）
25 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）メタンを除去し、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9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。

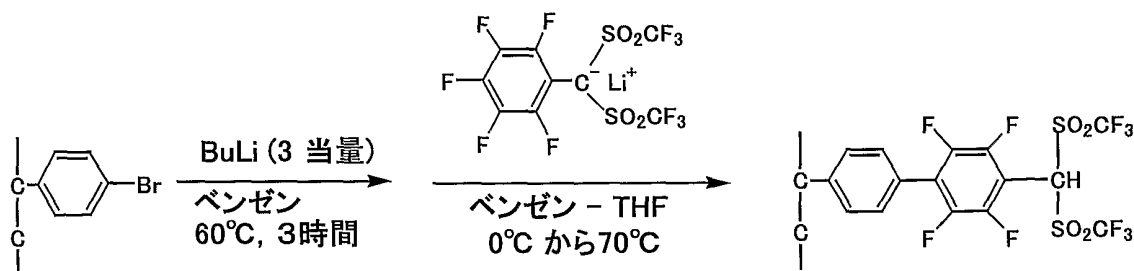
スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メチド
(Scandium(III)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): Mp. > 250℃ (decomposed); ^{13}C NMR (CD_3OD (δ 49.0), 125 MHz) δ 56.2, 109.0 (dt, $J_{\text{CF}}=2, 20$ Hz, 1C, ipso-C), 122.3 (q, $J_{\text{CF}}=324$ Hz, 2C, 2CF_3), 137.8 (d, $J_{\text{CF}}=247$ Hz, 2C, 2m-C), 142.3 (d, $J_{\text{CF}}=251$ Hz, 1C, p-C), 148.9 (d, $J_{\text{CF}}=245$ Hz, 2C, 2o-C); ^{19}F NMR (CD_3OD , 282 MHz) δ -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, 2CF_3).

15 実施例11 [ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンの製造]

4-プロモポリスチレン樹脂にリチウムペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メチドを担持させ、ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを次のようにして製造した（化7）。
20 4-プロモポリスチレン樹脂（2%のジビニルベンゼンによる共重合体，200-400メッシュ，臭素担持率3.03mmol/g；東京化成社製）（0.33g，1mmol）をベンゼン（5mL）に膨潤させ、アルゴン雰囲気下、室温でブチルリチウムの1.6Mのヘキサン溶液（1.88mL，3mmol）を加えた。この混合溶液を60℃（バスの温度）
25 に加熱し、3時間攪拌した後、一旦室温まで戻し、溶液部分のみをシリンジを用いて除去した。残った樹脂にベンゼン（1mL）とTHF（1

mL) を加え、0℃まで冷却し、実施例5で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(1.36g, 3mmol)を加えた。次いで、反応溶液を室温まで昇温して2時間攪拌した後、更に70℃(バスの温度)で12時間攪拌した。次に、反応溶液を0℃まで冷却し、4M塩酸(10mL)を加えた。続いて、濾紙を用いた吸引濾過により樹脂を集め、その樹脂を蒸留水(10mL)、蒸留水(5mL) - THF(5mL)混合溶液、THF(10mL)、ジエチルエーテル(10mL)を用いて順次洗浄した。最後に1torrの減圧下、80℃で5時間乾燥し、固体触媒であるポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.413g)を得た。

(化学式5)



得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの元素分析によるフッ素含有量から求めたブレンステッド酸担持率は1.06mmol/gであった。ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの物性を以下に示す。

ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン (Polysthylene resin, cross-linked with 2% divinylbenzene with Pentafluorophenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1475, 1352, 1194, 1119, 1022, 976, 700, 612cm⁻¹

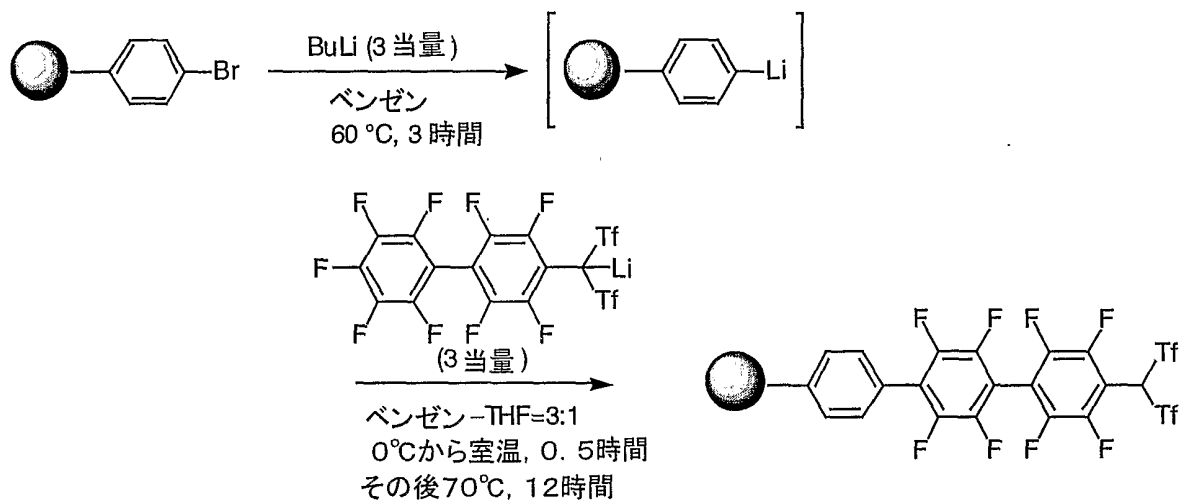
実施例12 [ポリスチレン担持型 {4-(ペンタフルオロフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル}ビス(トリフリル)メタン

の製造]

- 4-プロモポリスチレン樹脂にリチウム {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)メチドを担持させ、ポリスチレン担持型 {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)メタンを次のようにして製造した(化8)。4-プロモポリスチレン樹脂(2%のジビニルベンゼンによる共重合体, 200-400メッシュ, 臭素担持率3.03 mmol/g; 東京化成社製)(0.33 g, 1 mmol)をベンゼン(5 mL)に膨潤させ、アルゴン雰囲気下、室温でブチルリチウムの1.6 Mヘキサン溶液(1.88 mL, 3 mmol)を加えた。この混合溶液を60℃(バスの温度)に加熱し、3時間攪拌した後、一旦室温まで戻し、溶液部分のみをシリンジを用いて除去した。残った樹脂にベンゼン(3 mL)とTHF(1 mL)を加え、0℃まで冷却し、実施例7で得られたリチウム {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(1.78 g, 3 mmol)を加えた。次いで、反応溶液を室温まで昇温して0.5時間攪拌した後、更に70℃(バスの温度)で12時間攪拌した。次に、反応溶液を0℃まで冷却し、4 M塩酸(10 mL)を加えた。続いて、濾紙を用いた吸引濾過により樹脂を集め、その樹脂を蒸留水(10 mL)、蒸留水(5 mL)-THF(5 mL)混合溶液、THF(10 mL)、ジエチルエーテル(10 mL)を用いて順次洗浄した。最後に1 torrの減圧下、80℃で5時間乾燥し、固体触媒であるポリスチレン担持型 {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(0.440 g)を得た。

(化学式6)

5



- 10 得られたポリスチレン担持型 { 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) メタンの元
 素分析によるフッ素含有量から求めたブレンステッド酸担持率は 0 . 9
 0 mm o l / g であった。

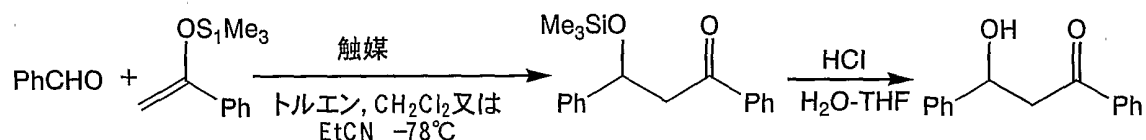
実施例 1 3 [向山アルドール反応]

- 15 実施例 1 1 で得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビ
 ス (トリフリル) メタンを固体触媒として用い、トリメチルシリルエノ
 ールエーテルとベンズアルデヒドからアルドールを得る向山アルドール
 反応を次のように行った (化 9)。上記固体触媒 (1 6 m g , ブレンステ
 ッド酸担持率 1 . 0 6 mm o l / g) を 1 m L のトルエンに加え、- 7
 20 8 °C に冷却した後、アセトフェノンのトリメチルシリルエノールエーテ
 ル (0 . 1 2 m L , 0 . 6 mm o l) とベンズアルデヒド (0 . 0 5 m
 L , 0 . 5 mm o l) を加えて、- 7 8 °C で 7 時間攪拌した。反応後、
 - 7 8 °C で 2 , 3 滴のトリエチルアミンを加えて室温に戻した。次に、
 減圧濾過によって樹脂を集めた。また、ろ液を濃縮し、室温で 1 M の塩
 25 酸 (1 m L) と T H F (1 m L) を加えて 1 5 分間攪拌し、アルドール
 のトリメチルシリルエーテルをアルコールに変換した。通常の後処理後、

シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製（ヘキサン：酢酸エチル＝８：１～４：１）することによってアルドールを得た。得られたアルドール（１０９．７ｍｇ，０．４９ｍｍｏｌ）の収率は９７％であった。樹脂を４Ｍの塩酸（１ｍＬ）、蒸留水（１ｍＬ）、蒸留水（０．５ｍ

５　Ｌ）－ＴＨＦ（０．５ｍＬ）混合溶液、ＴＨＦ（１ｍＬ）、ジエチルエーテル（１ｍＬ）で順次洗浄した後乾燥し、固体触媒をほぼ１００％回収した。

（化学式７）



10　上記ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンに代えて、従来公知の高分子担持型ブレンステッド酸触媒としてナフィオンＳＡＣ－１３（デュポン社製）１６ｍｇを用いる以外は上記と同様に反応させたところ、アルドールの収率は上記固体触媒（１６ｍ

15　ｇ，ブレンステッド酸担持率１．０６ｍｍｏｌ／ｇ）を用いた場合とほぼ同様な結果が得られた。また、触媒の回収率は１００％であった。

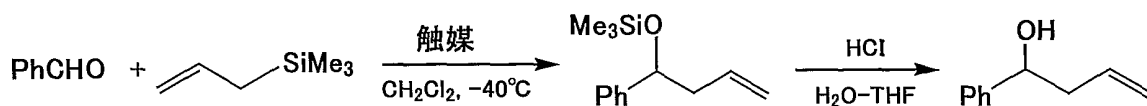
実施例１４〔桜井－細見アリル化反応〕

実施例１１で得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを固体触媒として用い、アリルトリメチルシランとベンズアルデヒドからアリルアルコールを得る桜井－細見アリル化

20　反応を次のようにして行った（化１０）。アリルトリメチルシラン（０．４８ｍＬ，３ｍｍｏｌ）と上記固体触媒（５７ｍｇ，ブレンステッド酸担持率１．０６ｍｍｏｌ／ｇ）を０．４１ｍＬのジクロロメタンに加え、室温で３０分間攪拌した。それから－４０℃に冷却し、ベンズアルデヒ

ドのジクロロメタン溶液（0.2 mL, 2 mmol）を30分間かけて
 ゆっくり滴下した。滴下後、更に−40℃で1時間攪拌した。反応後、
 −40℃で2、3滴のトリエチルアミンを加えて室温に戻した。次に、
 減圧濾過によって樹脂を集めた。また、ろ液を濃縮し、室温で1 M 塩酸
 5 （2.5 mL）とTHF（2.5 mL）を加えて30分間攪拌し、ホモ
 アリルアルコールのトリメチルシリルエーテルをアルコールに変換した。
 通常の後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製（ヘ
 キサン：酢酸エチル＝10：1～5：1）することによってホモアリル
 アルコール（267 mg, 1.8 mmol）を得た。得られたホモアリ
 10 ルアルコールの収率は90%であった。樹脂を4 Mの塩酸（1 mL）、蒸
 留水（1 mL）、蒸留水（0.5 mL）－THF（0.5 mL）混合溶液、
 THF（1 mL）、ジエチルエーテル（1 mL）で順次洗浄した後乾燥し、
 固体触媒をほぼ100%回収した。

（化学式8）



15

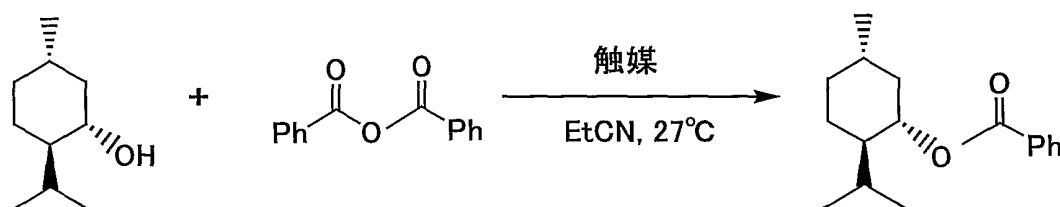
上記ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルリル）
 メタンに代えて、従来公知の高分子担持型ブレンステッド酸触媒として
 ナフィオンSAC-13（デュポン社製）57 mgを用いる以外は上記
 と同様に反応させたところ、アリルアルコールの収率は2%にすぎなか
 20 った。また、触媒の回収率は100%であった。これらのことから、本
 発明のポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルリル）
 メタンは、既存の高分子担持型ブレンステッド酸触媒をはるかに上回る
 触媒活性を示すことがわかった。

実施例15 [アルコールのアシル化反応]

実施例 11 で得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを固体触媒として用い、メントールと安息香酸とからエステルを得るアシル化反応を次のようにして行った（化 11）。

- 1-メントール（157 mg, 1 mmol）、安息香酸無水物（340 mg, 1.5 mmol）、上記固体触媒（65 mg, プレンステッド酸担持率：1.06 mmol/g）を 4.8 mL のアセトニトリルに加え、27℃で 17 時間攪拌した。反応後、減圧濾過によって樹脂を集め、ろ液は水（5 mL）とヘキサン（10 mL）を用いて分液抽出し、その有機相を通常の後処理した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製（ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）することによってエステル（260 mg, 1 mmol）を得た。得られたエステルの収率は＞99%であった。樹脂を 4 M の塩酸（1 mL）、蒸留水（1 mL）、蒸留水（0.5 mL）－THF（0.5 mL）混合溶液、THF（1 mL）、ジエチルエーテル（1 mL）で順次洗浄した後乾燥し、固体触媒をほぼ 100%回収した。

（化学式 9）



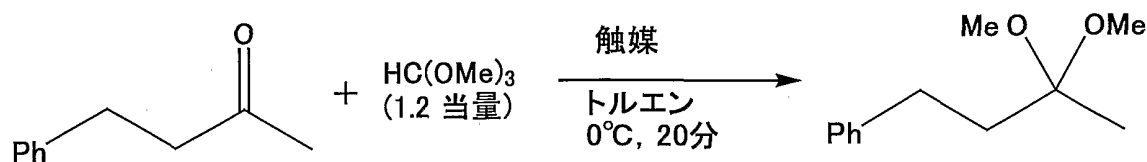
- 上記ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンに代えて、従来公知の高分子担持型プレンスステッド酸触媒としてナフィオン SAC-13（デュポン社製）57 mg を用いる以外は上記と同様に反応させたところ、エステルの収率は 0% であった。また、触媒の回収率は 100% であった。これらのことから、本発明のポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンは、既存

の高分子担持型ブレンステッド酸触媒では行えない反応を行うことができることがわかった。

実施例 16 [ケトンのアセタール化反応]

実施例 11 で得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを固体触媒として用い、ベンジルアセトンとオルトギ酸メチルとからジメチルアセタールを得るセタール化反応を次のように行った（化 12）。上記固体触媒（10.6 mg、0.5 mmol %、1.06 mmol / g）にトルエン（2 mL）を加え室温で 30 分攪拌（膨潤）した後、0℃に冷却し、ベンジルアセトン（0.30 mL、2.0 mmol）及びオルトギ酸メチル（0.26 mL、0.24 mmol）を加えた。0℃で 20 分間攪拌した後、減圧濾過によって樹脂を集め、ろ液は水（5 mL）とヘキサン（10 mL）を用いて分液抽出し、その有機相を通常の後処理後、シリカゲルクロマトグラフィーで分離精製（ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）することによってアセタール（388 mg、2 mmol）を得た。得られたアセタールの収率は＞99%であった。樹脂を 4 M 塩酸（1 mL）、蒸留水（1 mL）、蒸留水（0.5 mL）－THF（0.5 mL）混合溶液、THF（1 mL）、ジエチルエーテル（1 mL）で順次洗浄した後乾燥し、固体触媒をほぼ 100% 回収した。

20 （化学式 10）



上記ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンに代えて、従来公知の高分子担持型ブレンステッド酸触媒として

ナフイオン S A C - 1 3 (デュポン社製) 1 0 . 6 m g を用いる以外は上記と同様に反応させたところ、アセタールの収率は 1 6 % にすぎなかった。また、触媒の回収率は 1 0 0 % であった。これらのことから、本発明のポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス (トリフリル)

- 5 メタンは、既存の高分子担持型ブレンステッド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。

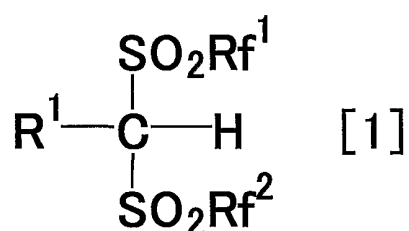
産業上の利用可能性

- 本発明のポリスチレン担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタン等の高分子担持型アリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンは、超強酸であるアリールビス (パーフルオロアルキルスルホニル) メタンをポリスチレン樹脂等の樹脂ポリマーに担持させたため、ブレンステッド酸やルイス酸触媒で進行するほとんどの反応に利用でき、従来の触媒では反応を進行させることが困難であった反応も容易に進行させることができる。しかも、触媒の回収率も高く、再利用も容易であることから非常に汎用性が高く、この触媒が金属を含まない有機酸であるため、毒性、環境等の点から優れたものである。本発明によると、均一触媒となる超強酸を有機溶媒 (例えば、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒等) に対し優れた膨潤能を示す高分子樹脂に初めて担持させることができ、これにより、様々な酸触媒による有機反応に対し、高い触媒活性を達成することができる。
- 10
- 15
- 20

請 求 の 範 囲

1. 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）メタンが有機高分子樹脂に担持されたことを特徴とする高分子担持型アリールビス（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、 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。)

2. 有機高分子樹脂が、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。
3. 塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーが、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマーであることを特徴とする請求項 2 記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。
4. 分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマーが、ポリスチレン樹脂であることを特徴とする請求項 3 記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。
5. 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）メタンが、そのアリール基の求電子性置換基と有機高分子のアニオンとの反応により、有機高分子に担持されたことを特徴とする請求

項 1 ～ 4 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。

6. 一般式 [1] における R^1 及び R^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 ～ 5 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。

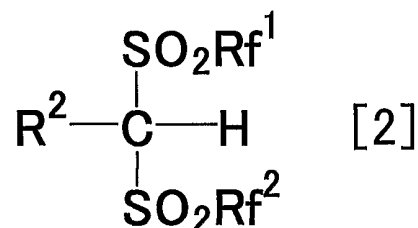
7. 一般式 [1] における R^1 が、フェニル基、ナフチル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、又はパーフルオロビフェニル基であることを特徴とする請求項 10 1 ～ 6 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。

8. アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンが、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、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン、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(トリフルリル)メタンであることを特徴とする請求項 15 1 ～ 7 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン。

9. 請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法であって、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーと、一般式 [2] 25 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）メタンの金属塩とを反応させることを特徴とする高分子担持型アリールビス（パ

パーフルオロアルキルスルホニル) メタンの製造方法。

(化学式 2)



(式 [2] 中、 R^2 は求電子性置換基を有するアリール基、 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。)

10 10. 塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーとして、ハロアルキル樹脂ポリマーを用いることを特徴とする請求項 9 記載の高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法。

10 11. ハロアルキル樹脂ポリマーとして、ハロゲノポリスチレン樹脂を用いることを特徴とする請求項 10 記載の高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法。

15 12. ハロゲノポリスチレン樹脂として、4-ブロモポリスチレン樹脂を用いることを特徴とする請求項 11 記載の高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法。

20 13. 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金属塩であることを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法。

14. 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 1 3 記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

1 5. 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
5 塩が、ペンタフルオロビス（トリフルオロメチルスルホン）のリチウム塩であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 4 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

1 6. 塩基性反応剤としてブチルリチウムを用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 5 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオ
10 ロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

1 7. 溶媒としてベンゼンとテトラヒドロフランの混合物を用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 6 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

1 8. 請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パー
15 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。

1 9. プレンステッド酸触媒であることを特徴とする請求項 1 8 記載の触媒。

2 0. 請求項 1 8 又は 1 9 記載の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
20 有機化合物の合成方法。

2 1. 触媒反応が、アセタール化反応、アルコールのアシル化反応、アルドール型反応、アリル化反応、ディールス－アルダー反応、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、エン反応又はカチオン重合反応であることを特徴とする請求項
25 2 1 記載の有機化合物の合成方法。

補正書の請求の範囲

[2002年7月4日 (04. 07. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
21は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

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 1 3 記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

15 5. 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、ペンタフルオロビス（トリフルオロメチルスルホン）のリチウム塩であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 4 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

10 16. 塩基性反応剤としてブチルリチウムを用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 5 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

17. 溶媒としてベンゼンとテトラヒドロフランの混合物を用いることを特徴とする請求項 9 ～ 1 6 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの製造方法。

15 18. 請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の高分子担持型アリールビス（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。

19. プレンステッド酸触媒であることを特徴とする請求項 1 8 記載の触媒。

20 20. 請求項 1 8 又は 1 9 記載の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。

25 21. (補正後) 触媒反応が、アセタール化反応、アルコールのアシル化反応、アルドール型反応、アリル化反応、ディールス・アルダー反応、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、エン反応又はカチオン重合反応であることを特徴とする請求項 2 0 記載の有機化合物の合成方法。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

請求の範囲第 21 項は、請求項 21 自身を引用しており、どの請求項を限定したものか不明であったところ、請求項 20 を引用することにより、請求項 20 を限定したものであることを明確にした。

以上

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C08F8/00, B01J31/06, C07C49/83, 45/69, 33/30, 29/38,
 43/303, 41/56, 69/78, 67/08, C07B61/00, C07F1/02, 5/00

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.Cl⁷ C08F8/00, B01J31/06, C07C49/83, 45/69, 33/30, 29/38,
 43/303, 41/56, 69/78, 67/08, C07B61/00, C07F1/02, 5/00

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)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4830847 A (The Procter & Gamble Co.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims & JP 8-319312 A Claims & EP 207557 A2 & US 5011913 A	1-20
A	EP 985662 A2 (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims & JP 2000-143553 A Claims	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

04 June, 2002 (04.06.02)

Date of mailing of the international search report

18 June, 2002 (18.06.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02309

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 21
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 21 pertains to a subject matter in which claim 21 itself is cited.
It is unclear that what claim is limited.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00, B01J31/06, C07C49/83, 45/69, 33/30, 29/38, 43/303, 41/56, 69/78, 67/08, C07B61/00, C07F1/02, 5/00

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. Cl⁷ C08F8/00, B01J31/06, C07C49/83, 45/69, 33/30, 29/38, 43/303, 41/56, 69/78, 67/08, C07B61/00, C07F1/02, 5/00

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

国際調査で使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)

WPI (L)

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
A	US 4830847 A (The Procter & Gamble Company) 1989.05.16, 特許請求の範囲 & JP 8-319312 A, 特許請求の範囲 & EP 207557 A2 & US 5011913 A	1-20
A	EP 985662 A2 (Takeda Chemical Industries, Ltd.) 2000.05.23, 特許請求の範囲 & JP 2000-143553 A, 特許請求の範囲	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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、一般的技術水準を示すもの

「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

の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

04.06.02

国際調査報告の発送日

18.06.02

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)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6844

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 21 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
- 請求の範囲21は、請求項21自身を引用しており、どの請求項を限定したものか、不明である。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。