

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月20日(20.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/063301 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 25/13 (2006.01) C09K 3/30 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037838

(22) 国際出願日: 2022年10月11日(11.10.2022)

(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 2021-167982 2021年10月13日(13.10.2021) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 江藤 友亮(ETOU, Yuusuke); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 新吾(NAKAMURA, Shingo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株

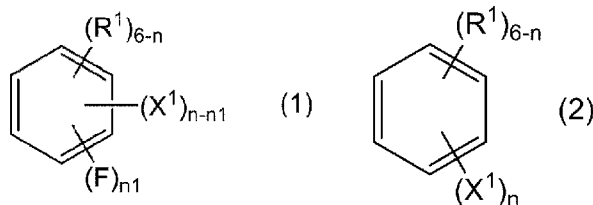
式会社内 Osaka (JP). 松永 隆行(MATSUNAGA, Takayuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINATED AROMATIC COMPOUND

(54) 発明の名称: フッ素含有芳香族化合物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a compound represented by general formula (1) [wherein R^1 represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, a fluorine atom, a cyano group, a nitro group, a hydrocarbon group or a per-fluoroalkyl group; X^1 's may be the same as or different from each other and independently represent a halogen atom other than a fluorine atom; and n represents an integer of 1 to 6 and $n1$ represents an integer of 1 to 6, wherein $n \geq n1$ and $n1$ represents an integer of 2 to 6 when n represents an integer of 2 to 6], the method comprising a step for reacting a compound represented by general formula (2) [wherein R^1 , X^1 and n are as mentioned above] with a metal fluoride in a solvent comprising a nitrogenated organic compound in the presence of a phosphonium salt having at least one alkyl group to produce the compound represented by general formula (1), in which, when n represents an integer of 2 or more, at least two X^1 's are fluorinated in the reaction. The production method is a novel method whereby a fluorinated aromatic compound can be produced with high efficiency.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 一般式 (1): [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1~6の整数を示す。 n_1 は1~6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、 n が2~6の整数である場合、 n_1 は2~6の整数を示す。] で表される化合物の製造方法であって、窒素含有有機化合物を含む溶媒中で、アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、一般式 (2): [式中、 R^1 、 X^1 及び n は前記に同じである。] で表される化合物と、金属フッ化物とを反応させ、 n が2以上の整数である場合は2個以上の X^1 をフッ素化させて、上記一般式 (1) で表される化合物を生成させる工程を備える、製造方法。当該製造方法は、フッ素含有芳香族化合物を効率よく製造することができる新規な方法である。

明 細 書

発明の名称： フッ素含有芳香族化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フッ素含有芳香族化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代エッチングガス等として期待されるパーフルオロトルエンに代表されるフッ素含有芳香族化合物の製造方法としては、例えば、1～5質量%のテトラキス（ジエチルアミノ）ホスホニウム塩を触媒として用いて、1.2～1.4当量のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物により、ハロゲン化芳香族化合物のフッ素化を行うことが知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：ロシア国特許公告第2157800号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

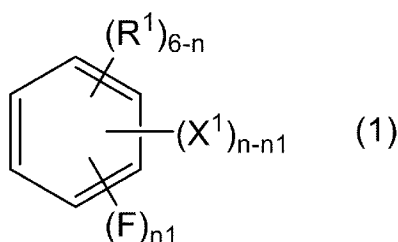
[0004] 本開示は、フッ素含有芳香族化合物を効率よく製造することができる新規な方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、以下の構成を包含する。

[0006] 項1. 一般式（1）：

[0007] [化1]



[0008] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1～6の整数を示す。 n_1 は1～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、 n が2～6の整数である場合、 n_1 は2～6の整数を示す。]

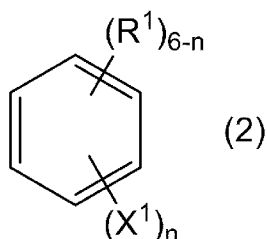
で表される化合物の製造方法であって、

窒素含有有機化合物を含む溶媒中で、

アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、

一般式(2)：

[0009] [化2]



[0010] [式中、 R^1 、 X^1 及び n は前記に同じである。]

で表される化合物と、

金属フッ化物とを反応させ、 n が2以上の整数である場合は2個以上の X^1 をフッ素化させて、上記一般式(1)で表される化合物を生成させる工程を備える、製造方法。

[0011] 項2．水分量が700質量ppm以下である系中で前記フッ素化を行う、項1に記載の製造方法。

[0012] 項3．前記 n が3～6の整数である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[0013] 項4．前記金属フッ化物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物である、項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[0014] 項5．ジフルオロベンゾトリフルオリドと、クロロフルオロベンゾトリフルオリド、ブromoフルオロベンゾトリフルオリド及びヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含有する、組成物。

- [0015] 項 6. 前記組成物の総量を 100 モル%として、前記ジフルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 60.0～99.9 モル%であり、前記ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 0.1～40.0 モル%である、項 5 に記載の組成物。
- [0016] 項 7. 有機合成用溶媒、農薬中間体又は医薬中間体として用いられる、項 5 又は 6 に記載の組成物。
- [0017] 項 8. ペンタフルオロベンゾトリフルオリドと、クロロテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ブromotetraフルオロベンゾトリフルオリド、ヨードテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ジクロロトリフルオロベンゾトリフルオリド、ジブromotriフルオロベンゾトリフルオリド、ジヨードトリフルオロベンゾトリフルオリド、トリクロロジフルオロベンゾトリフルオリド、トリブromodijフルオロベンゾトリフルオリド、トリヨードジフルオロベンゾトリフルオリド、テトラクロロフルオロベンゾトリフルオリド、テトラブromofluorobenzenetriフルオリド、及びテトラヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含有する、組成物。
- [0018] 項 9. 前記組成物の総量を 100 モル%として、前記ペンタフルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 60.0～99.9 モル%であり、前記ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 0.1～40.0 モル%である、項 8 に記載の組成物。
- [0019] 項 10. エッチングガス又はクリーニングガスとして用いられる、項 8 又は 9 に記載の組成物。

発明の効果

- [0020] 本開示によれば、フッ素含有芳香族化合物を効率よく製造することができる新規な方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0021] 本明細書において、「含有」は、「含む (comprise)」、「実質的にのみからなる (consist essentially of)」、及び「のみからなる (consist of)

）」のいずれも包含する概念である。

[0022] また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

[0023] 本開示において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガスにおける原料化合物以外の化合物の合計モル量に対する、当該流出ガスに含まれる目的化合物の合計モル量の割合（モル％）を意味する。

[0024] 本開示において、「転化率」とは、反応器に供給される原料化合物のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる原料化合物以外の化合物の合計モル量の割合（モル％）を意味する。

[0025] 本開示において、「収率」とは、反応器に供給される原料化合物のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる目的化合物の合計モル量の割合（モル％）を意味する。

[0026] 特許文献1には、1～5質量％のテトラキス（ジエチルアミノ）ホスホニウム塩を触媒として用いて、1.2～1.4当量のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物（特にフッ化カリウム）により、ハロゲン化芳香族化合物のフッ素化を行うことが記載されているが、このうち、テトラキス（ジエチルアミノ）ホスホニウム塩は市販されておらず、合成コストがかかるため実用的な方法ではないため、フッ素含有芳香族化合物を製造することができる新規な方法が求められている。

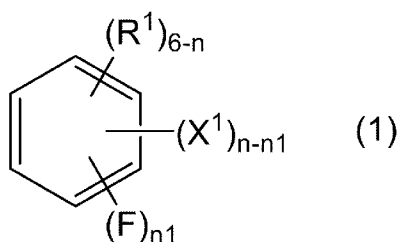
[0027] 本開示によれば、アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、特定のハロゲン化芳香族化合物と金属フッ化物とを反応させる方法において、所望の反応条件（特定の溶媒を使用したり、系中の水分量を特定範囲に調整したり、特定の基質を採用したり、特定のホスホニウム塩を採用したりすること）により、ハロゲン化芳香族化合物中のフッ素以外のハロゲン原子を全てフッ素化させてフッ素含有芳香族化合物を効率よく製造することができ、特に、高転化率、高選択率、高収率でフッ素含有芳香族化合物を製造することができる。

[0028] 1. フッ素含有芳香族化合物の製造方法（その1）

本開示の第 1 の態様に係る製造方法は、

一般式 (1) :

[0029] [化3]



[0030] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1～6の整数を示す。 n_1 は1～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、 n が2～6の整数である場合、 n_1 は2～6の整数を示す。]

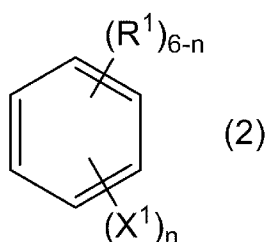
で表される化合物の製造方法であって、

窒素含有有機化合物を含む溶媒中で、

アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、

一般式 (2) :

[0031] [化4]



[0032] [式中、 R^1 、 X^1 及び n は前記に同じである。]

で表される化合物と、

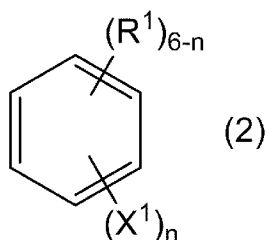
金属フッ化物とを反応させ、 n が2以上の整数である場合は2個以上の X^1 をフッ素化させて、上記一般式 (1) で表される化合物を生成させる工程を備える。

[0033] (1-1) 出発化合物 (一般式 (2))

本開示の第 1 の態様の製造方法において、一般式 (2) で表される化合物

は、一般式（２）：

[0034] [化5]



[0035] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1～6の整数を示す。]

で表される化合物である。

[0036] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としては、特に制限されず、例えばアルキル基、アリール基等、さらにはこれらが任意に組み合わされてなる基（例えば、アラルキル基、アルキルアリール基、アルキルアラルキル基）等が挙げられる。

[0037] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としてのアルキル基には、直鎖状、分岐鎖状、又は環状（好ましくは直鎖状又は分枝鎖状、より好ましくは直鎖状）のいずれのものも包含される。該アルキル基（直鎖状又は分枝鎖状の場合）の炭素数は、特に制限されず、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、例えば1～20が好ましく、3～15がより好ましく、5～10がさらに好ましい。該アルキル基（環状の場合）の炭素数は、特に制限されず、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、例えば、3～8が好ましく、4～7がより好ましい。

[0038] 該アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、3-メチルペンチル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、シクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

[0039] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としてのアリール基は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、炭素数が６～２０のものが好ましく、６～１２のものがより好ましく、６～１０のものがさらに好ましい。該アリール基は、単環式又は多環式（例えば２環式、３環式等）のいずれでも有り得るが、好ましくは単環式である。

[0040] 該アリール基としては、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、アントラニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオレニル基、フェナントリル基等が挙げられる。

[0041] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としてのアラルキル基は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、例えば直鎖状又は分岐鎖状の炭素数１～６（好ましくは１～３）のアルキル基の水素原子（例えば１～３つ、好ましくは１つの水素原子）が上記アリール基に置換されてなるアラルキル基等が挙げられる。

[0042] 該アラルキル基としては、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0043] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としてのアルキルアリール基は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、例えば上記アリール基の水素原子（例えば１～３つ、好ましくは１つの水素原子）が、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数１～６（好ましくは１～２）のアルキル基に置換されてなるアルキルアリール基等が挙げられる。

[0044] 該アルキルアリール基としては、具体的には、例えばトリル基、キシリル基等が挙げられる。

[0045] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基としてのアルキルアラル

キル基は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、例えば上記アラルキル基の芳香環上の水素原子（例えば１～３つ、好ましくは１つの水素原子）が、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数１～６（好ましくは１～２）のアルキル基に置換されてなるアルキルアラルキル基等が挙げられる。

[0046] 一般式（２）において、 R^1 で示される炭化水素基の置換基としては、例えばアルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。該置換基の数としては、特に制限されず、例えば０～６個が好ましく、０～３個がより好ましく、０～１個がさらに好ましい。

[0047] 上記炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、特に制限はなく、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）等で置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状（好ましくは直鎖状）の炭素数１～８、好ましくは１～５、より好ましくは１～３のアルコキシ基が挙げられる。置換基の数は特に制限はなく、例えば０～６個が好ましく、０～３個がより好ましく、０～１個がさらに好ましい。

[0048] このような置換されていてもよいアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、パーフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基等が挙げられる。

[0049] 上記炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、特に制限は無く、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0050] 一般式（２）において、 R^1 で示されるパーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を意味する。

[0051] パーフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれも採用することができる。なかでも、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、直鎖状パーフルオロアルキル基が好ましい。

[0052] このパーフルオロアルキル基の炭素数は、特に制限されるわけではないが

、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、１～５が好ましく、１～４がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

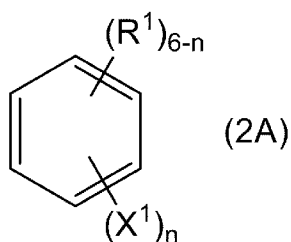
[0053] このようなパーフルオロアルキル基としては、具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。

[0054] 一般式（２）において、 X^1 で示されるフッ素原子以外のハロゲン原子としては、特に制限はなく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0055] 一般式（２）において、 X^1 の置換数である n は特に制限はなく、反応の転化率、一般式（１）で表される化合物の選択率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、１～６が好ましく、２～６、３～６、４～６、５～６等とすることもできる。

[0056] なお、 X の置換数である n が３～６である場合、一般式（２）で表される化合物は、一般式（２Ａ）：

[0057] [化6]

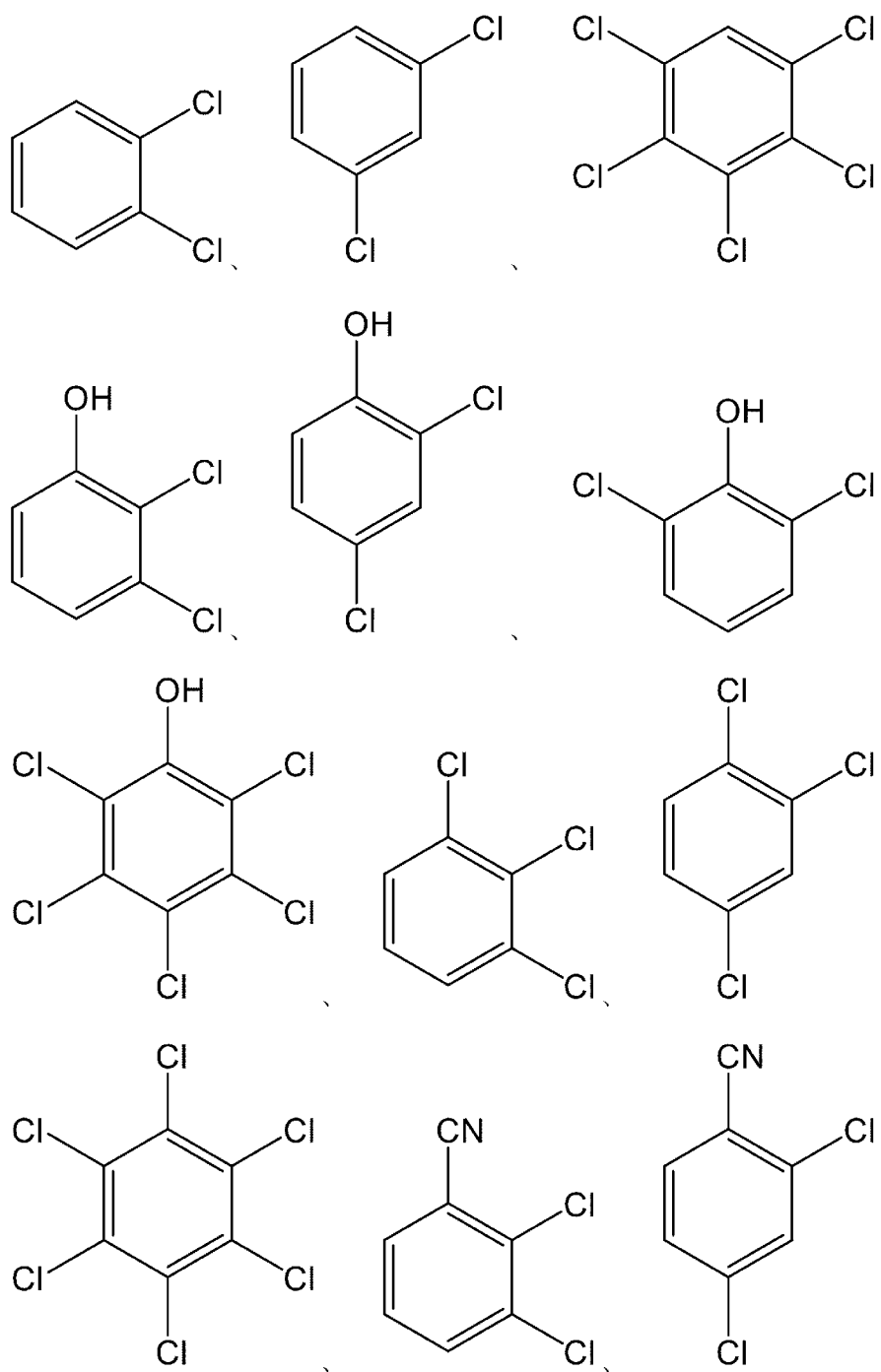


[0058] [式中、 R^1 及び X^1 は前記に同じである。 n は３～６の整数を示す。]
で表される化合物である。

[0059] 上記のような条件を満たす一般式（２）で表される化合物としては、具体的には、

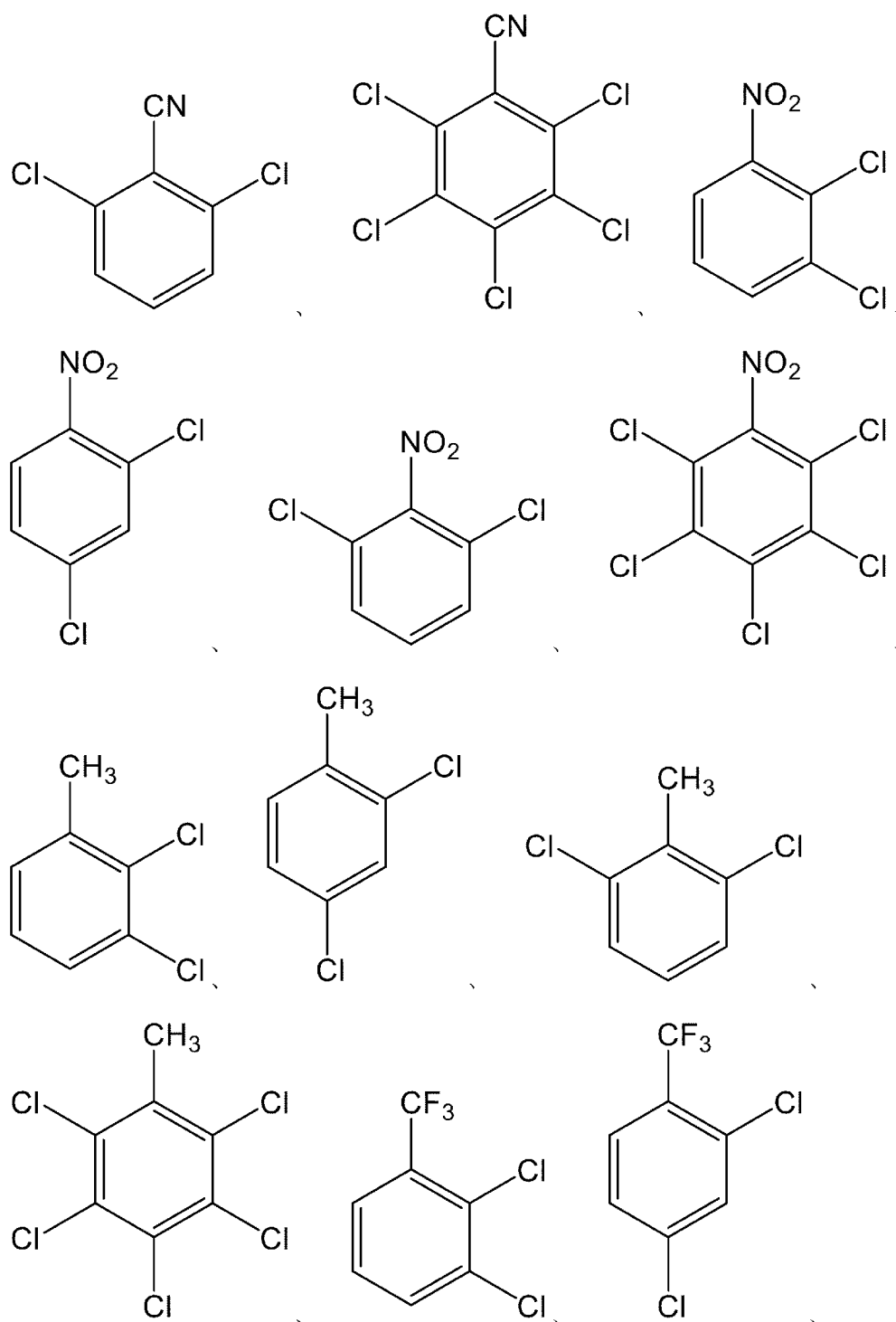
[0060]

[化7]



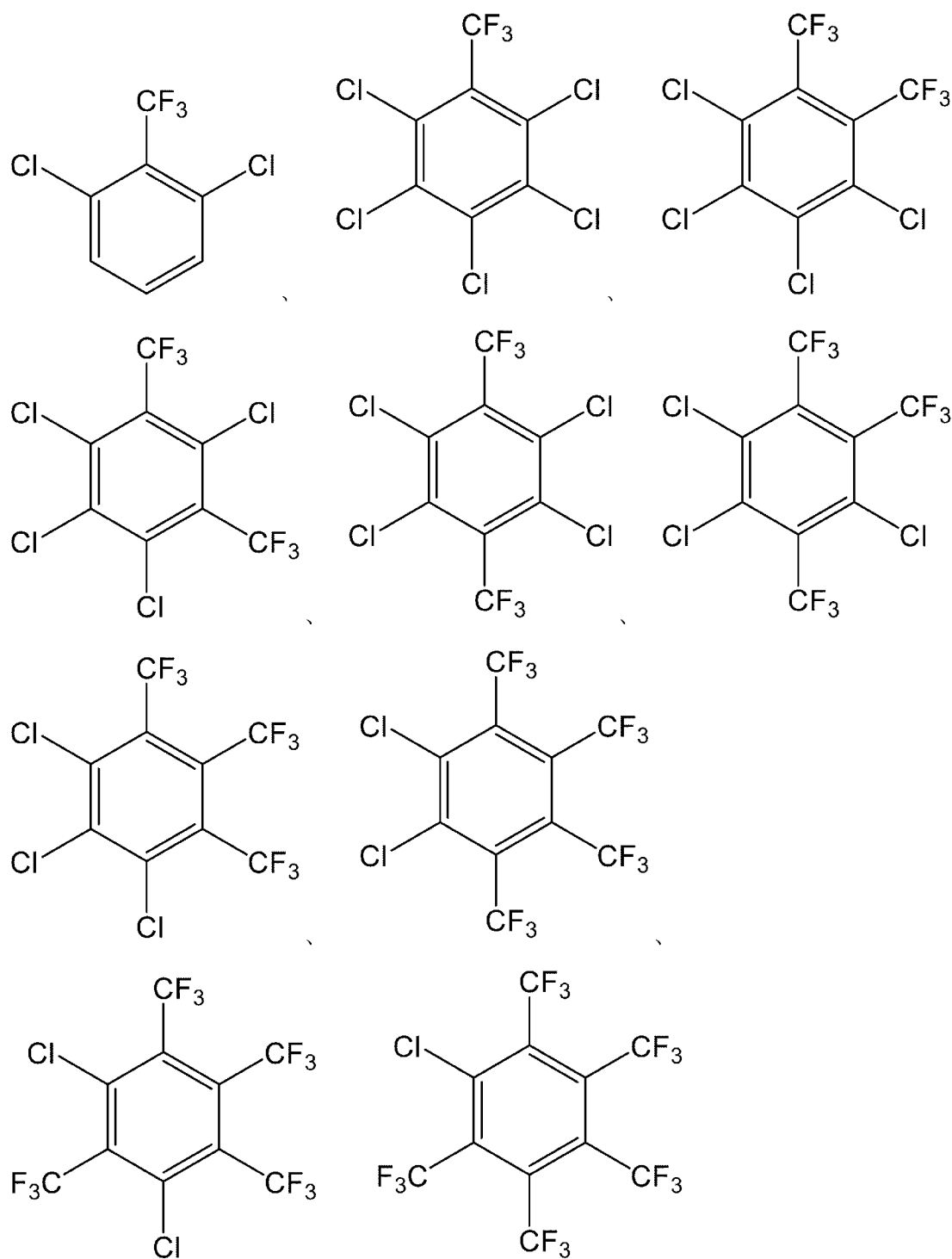
[0061]

[化8]



[0062]

[化9]



[0063] 等が挙げられる。

[0064] 上記の一般式(2)で表される化合物は、公知又は市販品を用いることができる。また、上記の一般式(2)で表される化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0065] (1-2) 反応

本開示の反応では、上記した一般式(2)で表される化合物において、フッ素以外のハロゲン原子であるX¹が、特定のホスホニウム塩の存在下において金属フッ化物によるフッ素化によって、フッ素原子に置換され、上記した一般式(1)で表される化合物が生成される。

[0066] この際、フッ素以外のハロゲン原子であるX¹が複数ある場合、つまり、一般式(2)におけるnが2以上の整数である場合は、そのうち2個以上(特に全て)がフッ素化された化合物が選択的に合成される。

[0067] 一方、上記した一般式(2)で表される化合物において、R¹は、特定のホスホニウム塩の存在下において金属フッ化物によるフッ素化によっても反応することなく残存する。

[0068] この結果、一般式(1)で表される化合物が得られる。

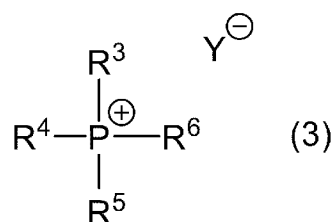
[0069] この本開示の第1の態様の反応は、反応器中に原料を一括して仕込むバッチ式と、原料を反応器中に連続して供給しながら生成物を反応器から抜き出す流通式のいずれの方式でも採用できる。本開示の反応はそれほど速い反応ではないため、バッチ式を採用することが好ましい。

[0070] (1-3) ホスホニウム塩

本開示の第1の態様の製造方法で使用するホスホニウム塩は、アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩である。

[0071] このホスホニウム塩は、例えば、一般式(3)：

[0072] [化10]



[0073] [式中、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は同一又は異なって、炭化水素基を示す。ただし、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも1つはアルキル基である。Yは対アニオンを示す。]

で表されるホスホニウム塩が挙げられる。

[0074] 一般式(3)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で示される炭化水素基としては、上記したものが挙げられる。置換基の種類及び数も同様である。なお、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、中央部のリン原子とは炭素原子が結合する部位であることが好ましい。

[0075] ただし、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも1つ(1つ、2つ、3つ又は4つ)はアルキル基である。

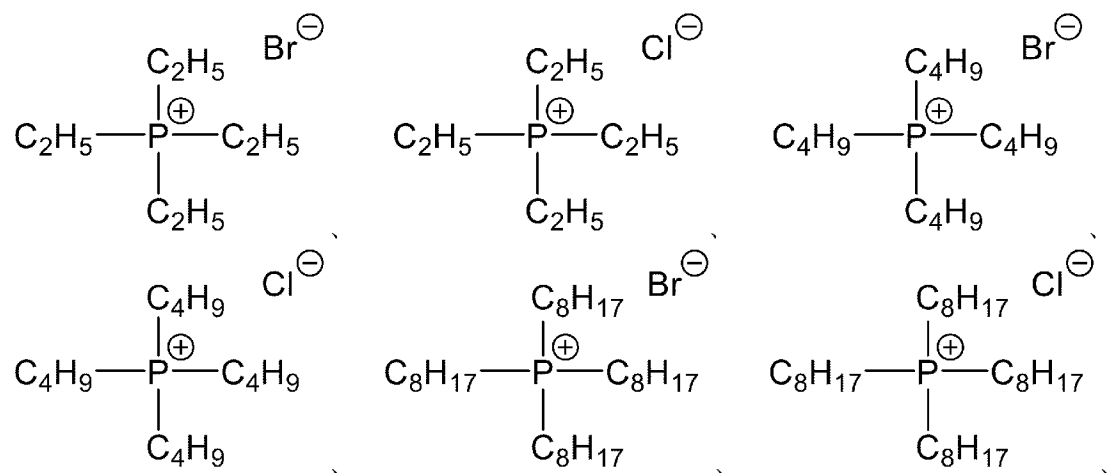
[0076] また、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 としては、アルキル基が好ましい。なかでも、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも1つ(1つ、2つ、3つ又は4つ)は炭素数1～20、好ましくは3～15、より好ましくは4～12、さらに好ましくは5～10のアルキル基が好ましい。特に、ホスホニウム塩が有するアルキル基の炭素数を多くすることで、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等を特に向上させ、不純物の生成量を特に低減することも可能である。

[0077] 一般式(3)において、 Y で示される対アニオンとしては、特に制限はなく、様々なアニオンを採用することができ、例えば、ハロゲン化物イオン(フッ化物イオン(F^-)、塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、ヨウ化物イオン(I^-)等)、テトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、酢酸イオン(CH_3COO^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)等が挙げられる。

[0078] 以上のような条件を満たす一般式(3)で表される化合物としては、具体的には、

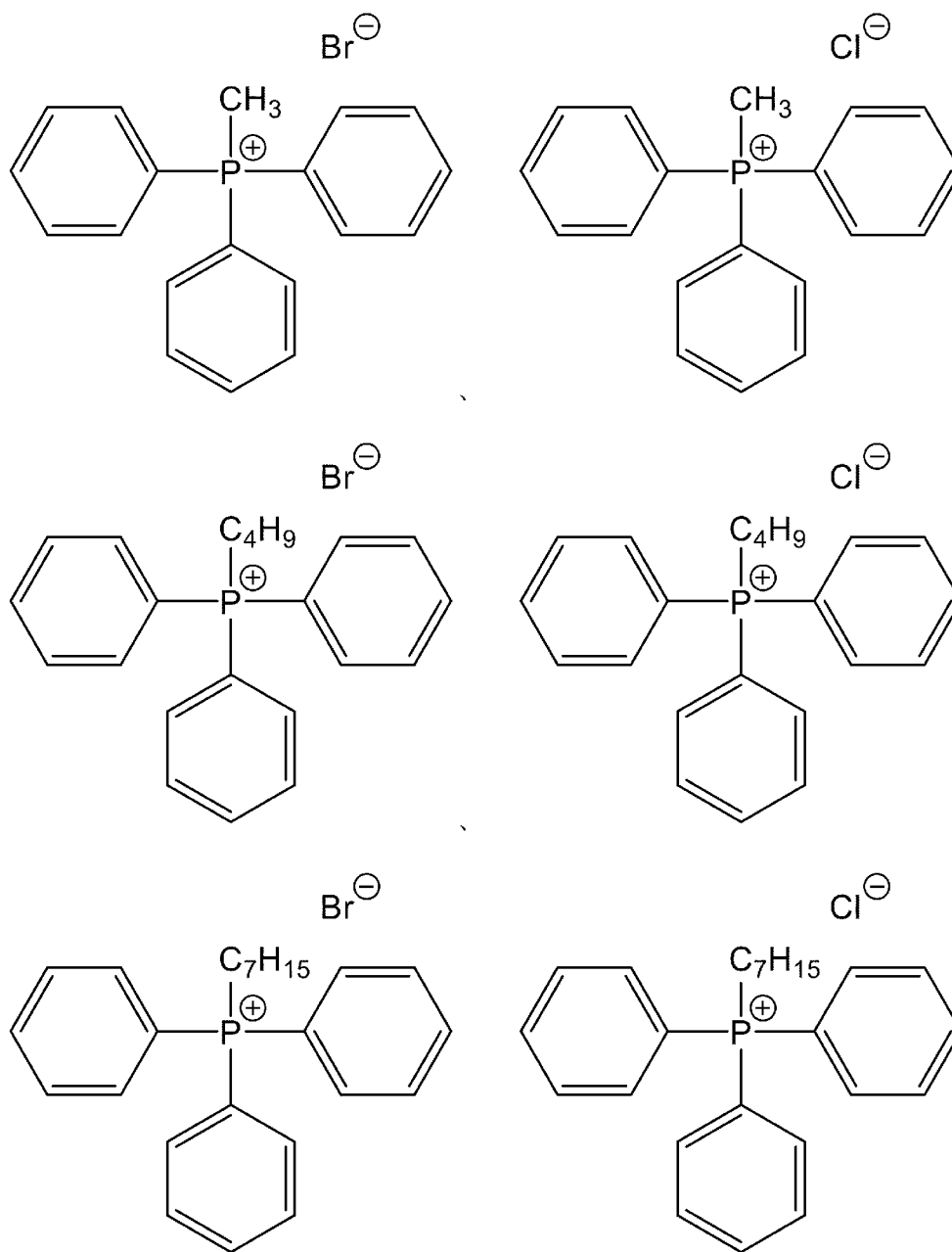
[0079]

[化11]



[0080]

[化12]



[0081] 等が挙げられる。

[0082] これらのホスホニウム塩は、公知又は市販品を用いることができる。また、上記のホスホニウム塩は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0083] 本開示の第1の態様の製造方法における反応において、ホスホニウム塩の使用量は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、一般式

(2) で表される化合物 1 モルに対して、0.01～10 モルが好ましく、0.1～5 モルがより好ましく、1～2.5 モルがさらに好ましい。なお、ホスホニウム塩を複数使用する場合は、その合計量を上記範囲内となるように調整することが好ましい。

[0084] (1-4) 金属フッ化物

金属フッ化物としては一般式 (2) で表される化合物におけるフッ素以外のハロゲン原子をフッ素化できるものであれば特に制限はないが、反応の転化率、一般式 (1) で表される化合物の選択率、一般式 (1) で表される化合物の収率等の観点から、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物が好ましく、アルカリ金属のフッ化物がより好ましい

このため、金属フッ化物を構成する金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等が挙げられる。これらの金属は、単独で用いることもでき、2 種以上を組合せて用いることもできる。

[0085] このような条件を満たす金属フッ化物としては、具体的には、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物；フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等のアルカリ土類金属フッ化物等が挙げられる。なかでも、反応の転化率、一般式 (1) で表される化合物の選択率、一般式 (1) で表される化合物の収率等の観点から、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物が好ましく、フッ化カリウムがより好ましい。

[0086] これらの金属フッ化物は、公知又は市販品を用いることができる。また、上記の金属フッ化物は、単独で用いることもでき、2 種以上を組合せて用いることもできる。

[0087] 本開示の第 1 の態様の製造方法における反応において、金属フッ化物の使用量は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式 (1) で表される化合物の選択率、一般式 (1) で表される化合物の収率等の観点から、一般式 (

2) で表される化合物 1 モルに対して、0.01～30 モルが好ましく、0.1～20 モルがより好ましく、1～15 モルがさらに好ましい。なお、金属フッ化物を複数使用する場合は、その合計量を上記範囲内となるように調整することが好ましい。

[0088] (1-5) 溶媒

本開示の第 1 の態様の製造方法における製造方法で使用する溶媒は、特に、一般式 (2) で表される化合物、ホスホニウム塩、金属フッ化物等を溶解させ、また、反応の転化率、一般式 (1) で表される化合物の選択率、一般式 (1) で表される化合物の収率等に優れる観点から、窒素含有有機化合物を含む溶媒、好ましくは窒素含有極性溶媒を使用する。このような溶媒としては、例えば、アミド化合物 (N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジイソプロピルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等)、アミン化合物 (トリエチルアミン、1-メチルピロリジン等)、ピリジン化合物 (ピリジン、メチルピリジン等)、キノリン化合物 (キノリン、メチルキノリン等) 等が挙げられる。なかでも、反応の転化率、一般式 (1) で表される化合物の選択率、一般式 (1) で表される化合物の収率等の観点から、アミド化合物、ピリジン化合物等が好ましく、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジイソプロピルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、メチルピリジン等がより好ましく、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジイソプロピルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン等がさらに好ましく、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン等が特に好ましい。

[0089] これらの溶媒は、公知又は市販品を使用することができる。また、これらの溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0090] 溶媒の使用量は、溶媒量であれば特に制限はなく、過剰量とすることができ、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、一般式(2)で表される化合物100質量部に対して、80～10000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましく、150～800質量部がさらに好ましい。

[0091] (1-6) 反応温度

本開示の第1の態様の反応では、反応温度は、温和な条件とすることができ、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の収率、選択率等を向上させやすく、副生成物を低減しやすい観点から、通常0～400℃が好ましく、25～300℃がより好ましく、50～200℃がさらに好ましい。

[0092] (1-7) 反応時間

本開示の第1の態様の反応の反応時間(最高到達温度における維持時間)は反応が十分に進行する程度とすることができ、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、1分～48時間が好ましく、5分～24時間がより好ましい。

[0093] (1-8) 反応圧力

本開示の第1の態様の反応の反応圧力は、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、-2～2MPaが好ましく、-1～1MPaがより好ましく、-0.5～0.5MPaがさらに好ましい。なお、本開示において、圧力については特に表記が無い場合はゲージ圧とする。

[0094] 本開示の第1の態様の反応において、一般式(2)で表される化合物と金属フッ化物とを反応させる反応器としては、上記温度及び圧力に耐え得るものであれば、形状及び構造は特に限定されない。反応器としては、例えば、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等が挙げられる。反応器の材質とし

ては、例えば、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等が挙げられる。

[0095] (1-9) 反応の例示

本開示の第1の態様における反応を行う際の雰囲気については、一般式(2)で表される化合物、ホスホニウム塩及び金属フッ化物の劣化を抑制する点から、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0096] 当該不活性ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。これらの不活性ガスのなかでも、コストを抑える観点から、窒素が好ましい。

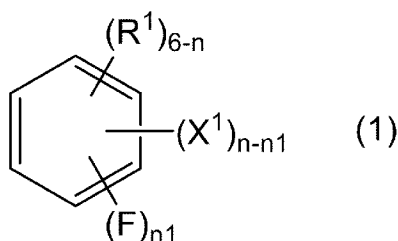
[0097] 本開示の第1の態様の製造方法では、系中の水分量は、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、700質量ppm以下が好ましく、0.1~650質量ppmがより好ましく、1~600質量ppmがさらに好ましく、10~500質量ppmが特に好ましい。なお、系中の水分量は、反応に使用した試薬(一般式(2)で表される化合物、ホスホニウム塩、金属フッ化物、溶媒等)の総量を100質量%として、反応系中に含まれる水分の合計量を意味する。また、系中の水分量を調整するため、反応系中に水を添加することも可能である。なお、本開示において、系中の水分量は、カールフィッシャー水分計により測定する。

[0098] 反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、一般式(1)で表される化合物を得ることができる。

[0099] (1-10) 目的化合物(一般式(1))

このようにして生成される目的化合物は、一般式(1)：

[0100] [化13]



[0101] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水

素基又はパーフルオロアルキル基を示す。X¹は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。nは1～6の整数を示す。n₁は1～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、nが2～6の整数である場合、n₁は2～6の整数を示す。]

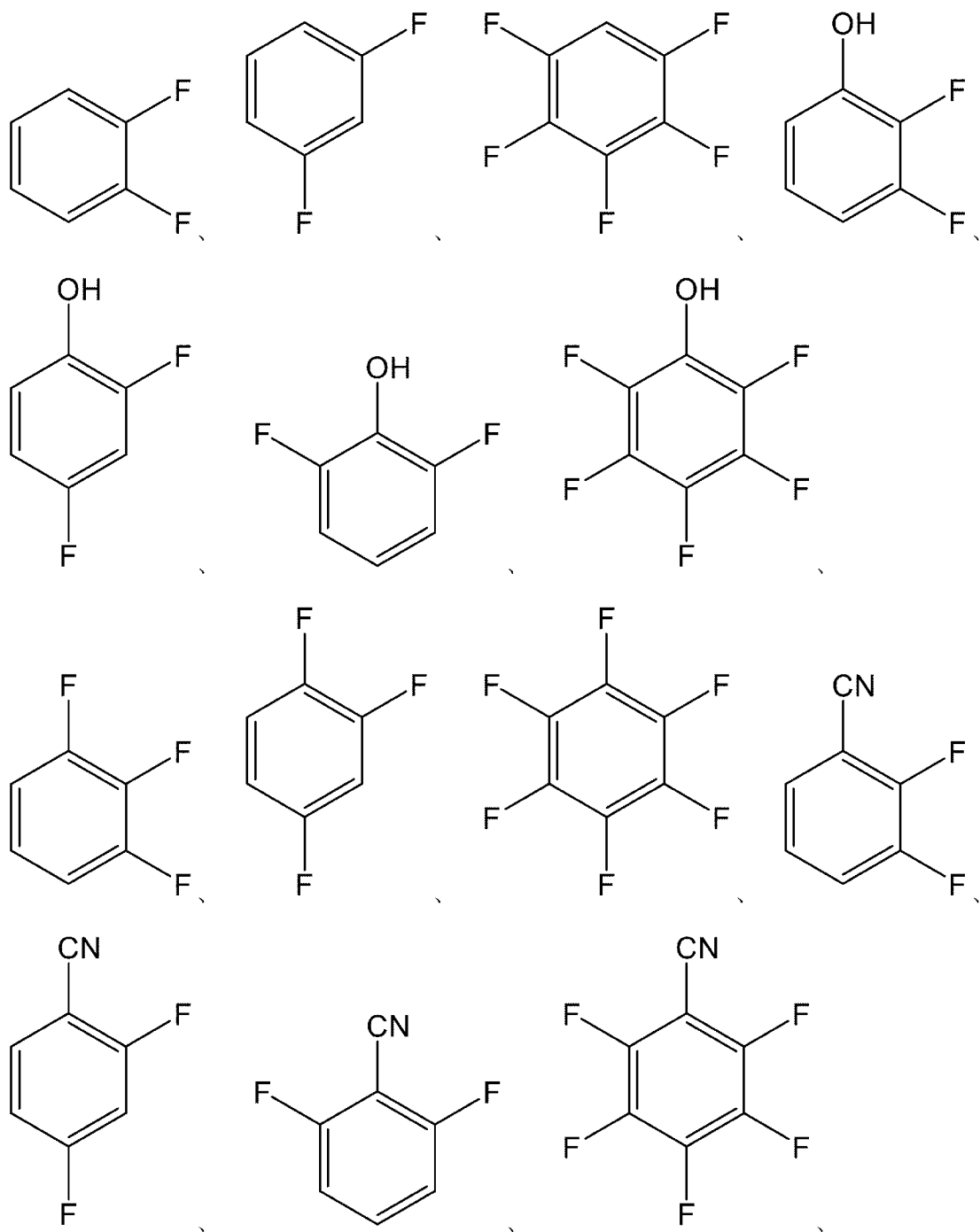
で表される化合物である。

[0102] 一般式(1)において、R¹、X¹及びnは前記したとおりである。ただし、一般式(1)におけるX¹の数が $n - n_1$ 個であるため、必然的に $n \geq n_1$ である。また、nが2以上の整数である場合は2個以上のX¹がフッ素化されることが好ましいため、nが2～6の整数である場合、n₁は2～6の整数を示す。

[0103] つまり、本開示で生成される目的化合物である一般式(1)で表される化合物は、具体的には、

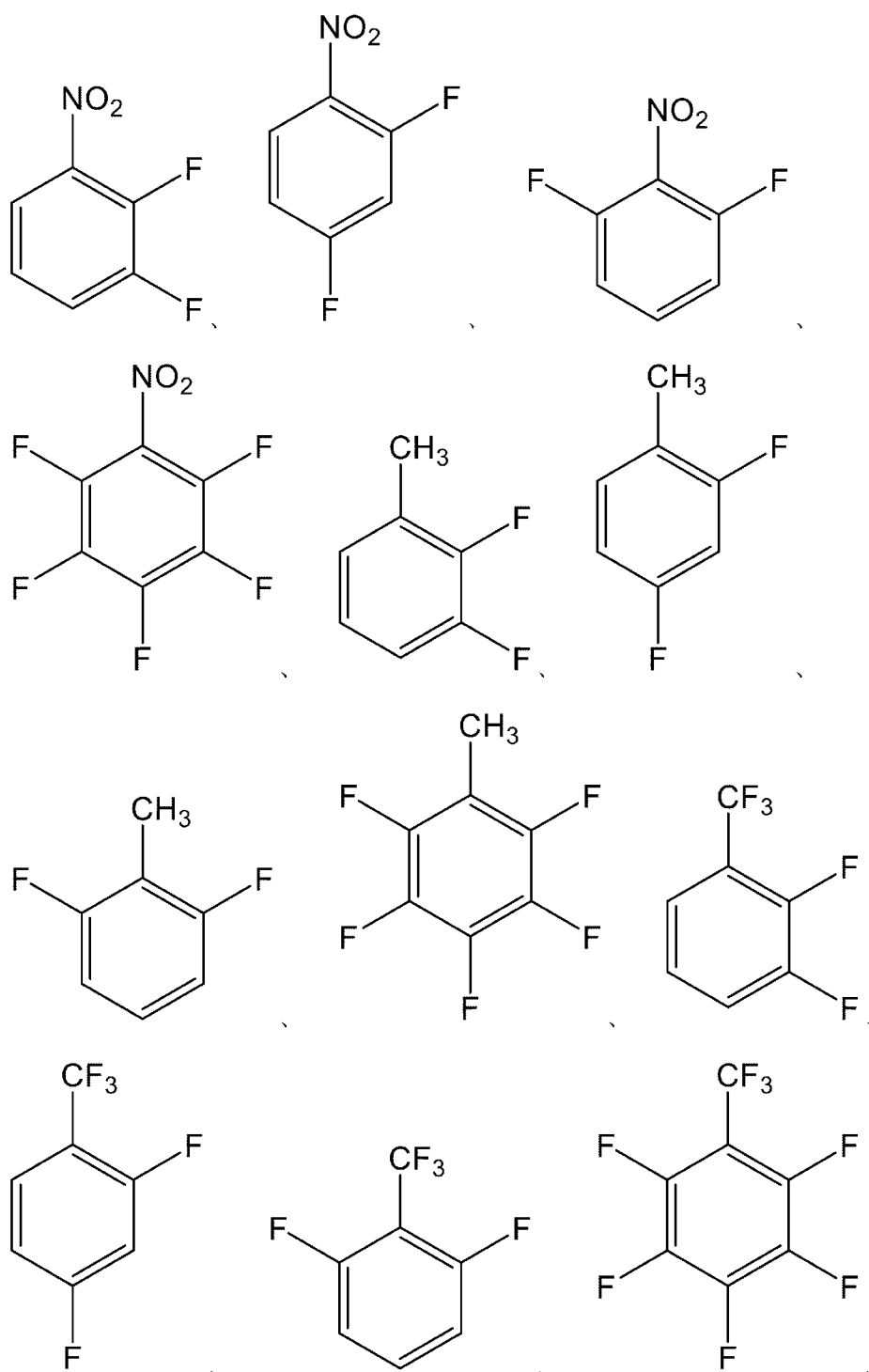
[0104]

[化14]



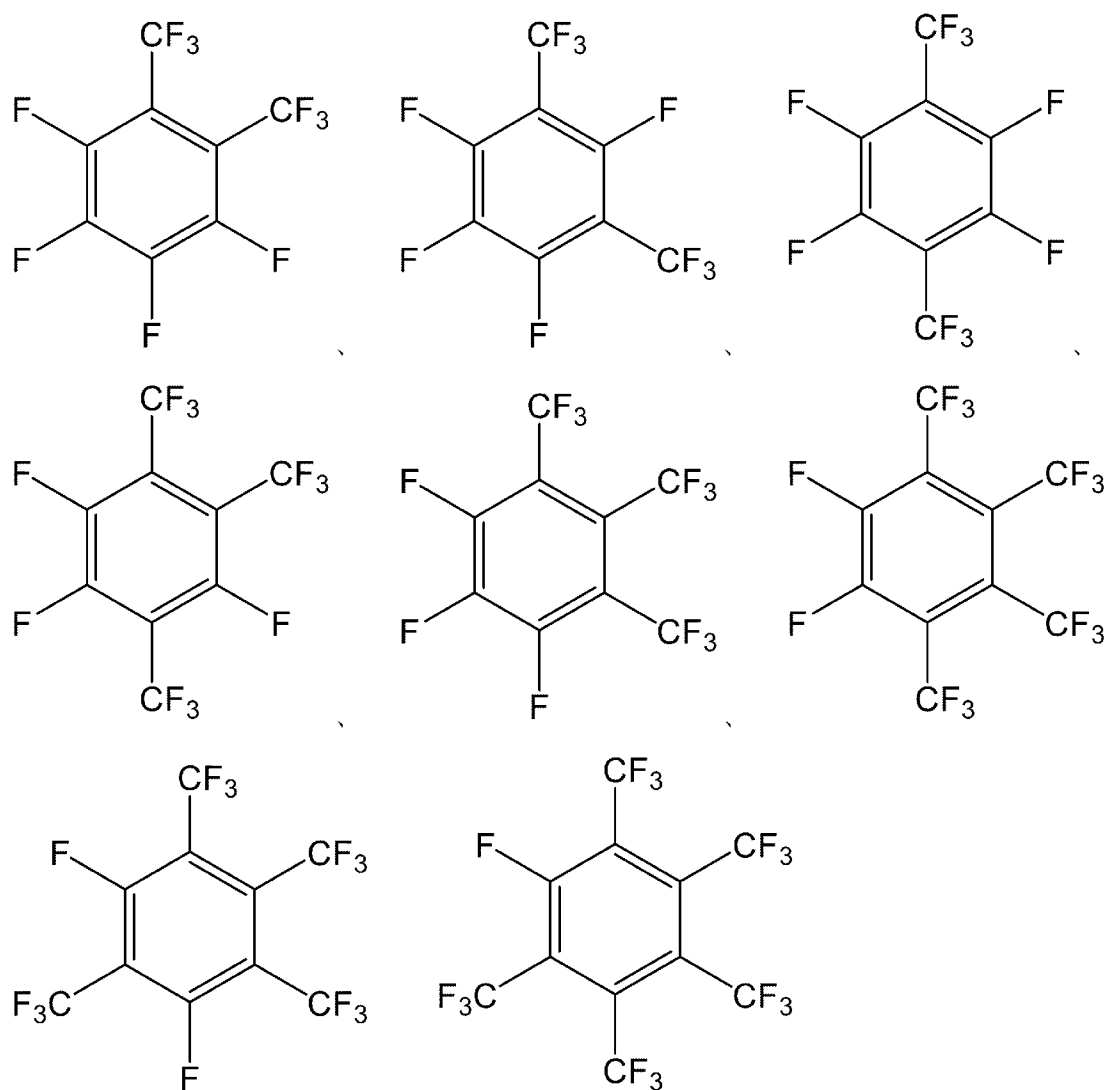
[0105]

[化15]



[0106]

[化16]

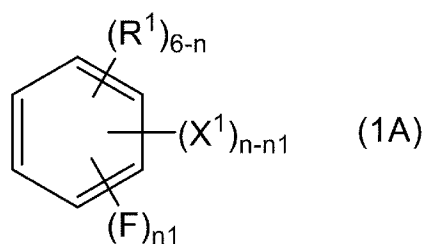


[0107] 等が挙げられる。

[0108] 2. フッ素含有芳香族化合物の製造方法（その2）

本開示の第2の態様に係る製造方法は、一般式（1A）：

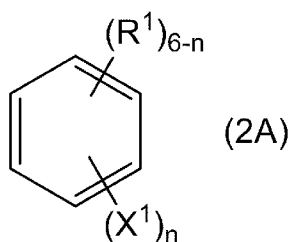
[0109] [化17]

[0110] [式中、R¹は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水

素基又はパーフルオロアルキル基を示す。X¹は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。nは3～6の整数を示す。n¹は2～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n^1$ である。]

で表される化合物の製造方法であって、
アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、
一般式(2A)：

[0111] [化18]



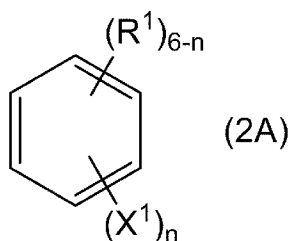
[0112] [式中、R¹、X¹及びnは前記に同じである。]

で表される化合物と、
金属フッ化物とを反応させ、2個以上のX¹をフッ素化させて、上記一般式(1A)で表される化合物を生成させる工程
を備える。

[0113] (2-1) 出発化合物(一般式(2A))

本開示の第2の態様において、一般式(2A)で表される化合物は、一般式(2A)：

[0114] [化19]



[0115] [式中、R¹は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。X¹は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。nは3～6の整数を示す。]

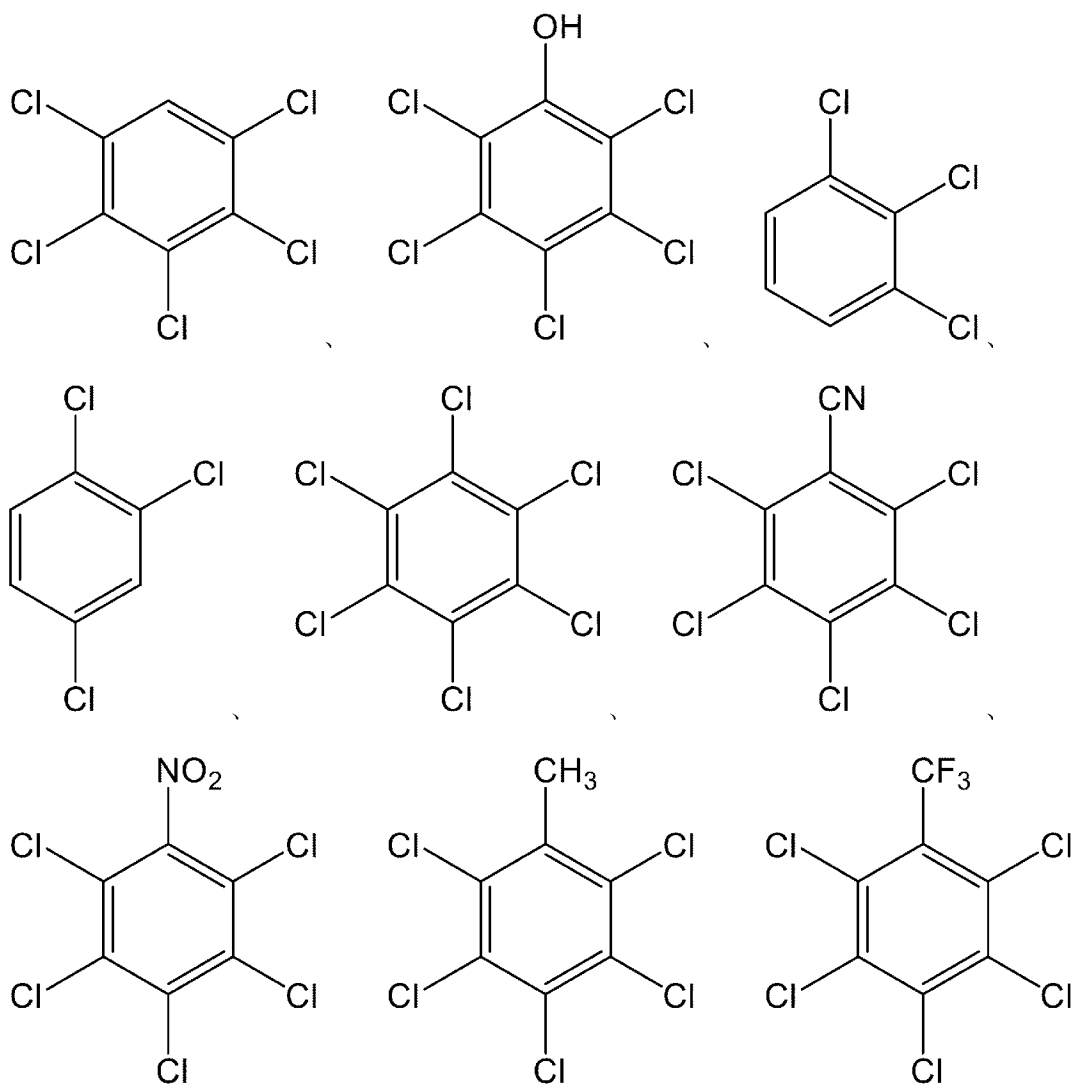
で表される化合物である。

[0116] 一般式(2A)において、 R^1 で示される炭化水素基及びパーフルオロアルキル基、 X^1 で示されるフッ素原子以外のハロゲン原子としては、上記「(1-1)出発化合物(一般式(2))」における R^1 で示される炭化水素基及びパーフルオロアルキル基、 X^1 で示されるフッ素原子以外のハロゲン原子の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

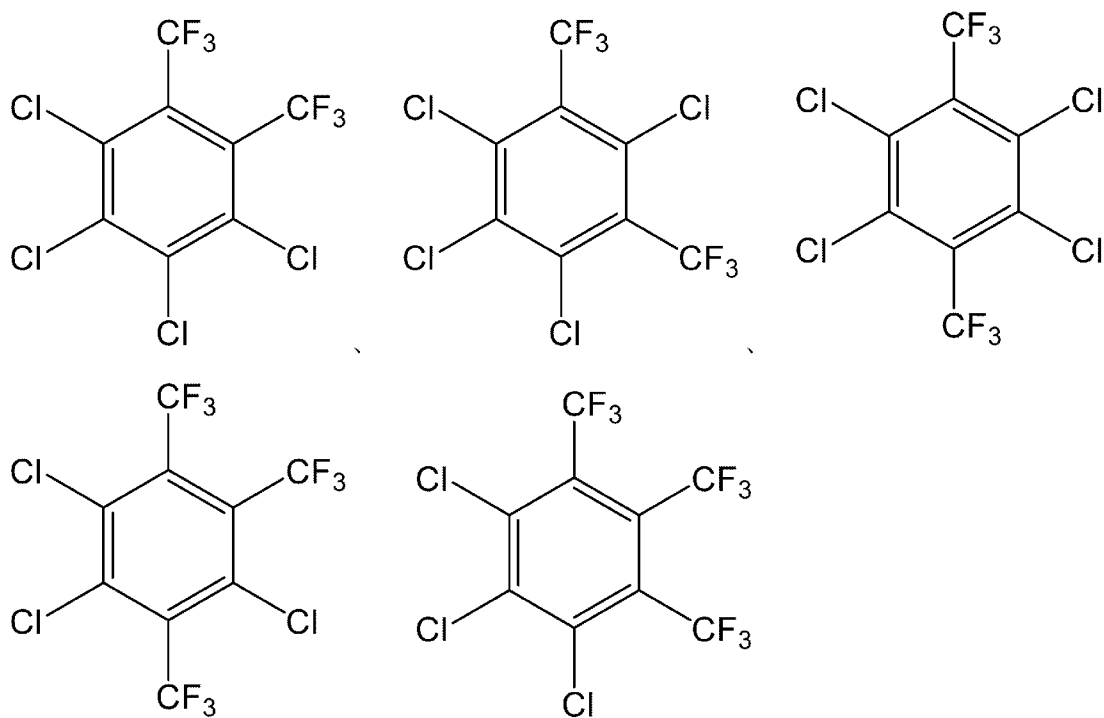
[0117] 一般式(2A)において、 X^1 の置換数である n は、反応の転化率、一般式(1A)で表される化合物の選択率、一般式(1A)で表される化合物の収率等の観点から、3~6であり、4~6、5~6等とすることもできる。

[0118] 上記のような条件を満たす一般式(2A)で表される化合物としては、具体的には、

[0119] [化20]



[0120] [化21]



[0121] 等が挙げられる。

[0122] (2-2) 反応、ホスホニウム塩、金属フッ化物、溶媒、反応温度、反応時間、反応圧力及び反応の例示

本開示の第2の態様における反応は、上記「(1-2) 反応」の説明を採用できる。

[0123] 本開示の第2の態様において、ホスホニウム塩は、上記「(1-3) ホスホニウム塩」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0124] 本開示の第2の態様において、金属フッ化物は、上記「(1-4) 金属フッ化物」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0125] 本開示の第2の態様において、溶媒は、上記「(2-2) 溶媒」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0126] 本開示の第2の態様において、反応温度は、上記「(1-6) 反応温度」の説明を採用できる。好ましい範囲も同様である。

[0127] 本開示の第2の態様において、反応時間は、上記「(1-7) 反応時間」の説明を採用できる。好ましい範囲も同様である。

[0128] 本開示の第2の態様において、反応圧力は、上記「(1-8) 反応圧力」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0129] 本開示の第2の態様において、反応の例示は、上記「(1-9) 反応の例示」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0130] (2-3) 溶媒

本開示の第2の態様における製造方法で使用する溶媒としては、特に制限されないが、特に、一般式(2A)で表される化合物、ホスホニウム塩、金属フッ化物等を溶解させ、また、反応の転化率、一般式(1A)で表される化合物の選択率、一般式(1A)で表される化合物の収率等に優れる観点から極性有機溶媒が好ましい。また、一般式(2A)で表される化合物、ホスホニウム塩、金属フッ化物等を溶解させ、また、反応の転化率、一般式(1A)で表される化合物の選択率、一般式(1A)で表される化合物の収率等に優れる観点から、窒素含有有機化合物を含む溶媒、好ましくは窒素含有極性溶媒がより好ましい。このような溶媒としては、例えば、アミド化合物(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジイソプロピルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等)、アミン化合物(トリエチルアミン、1-メチルピロリジン等)、ピリジン化合物(ピリジン、メチルピリジン等)、キノリン化合物(キノリン、メチルキノリン等)等が挙げられる。なかでも、反応の転化率、一般式(1A)で表される化合物の選択率、一般式(1A)で表される化合物の収率等の観点から、アミド化合物、ピリジン化合物等が好ましく、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジイソプロピルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、メチルピリジン等がより好ましく、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホ

ホルムアミド、N，N－ジイソプロピルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ピリジン等がさらに好ましく、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ピリジン等が特に好ましい。

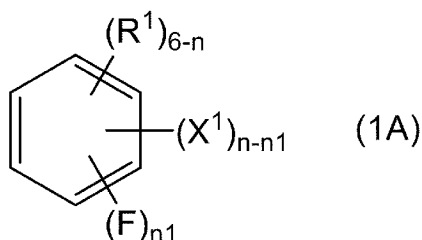
[0131] これらの溶媒は、公知又は市販品を使用することができる。また、これらの溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0132] 溶媒の使用量は、溶媒量であれば特に制限はなく、過剰量とすることができ、反応の転化率、一般式（1 A）で表される化合物の選択率、一般式（1 A）で表される化合物の収率等の観点から、一般式（2 A）で表される化合物100質量部に対して、80～10000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましく、150～800質量部がさらに好ましい。

[0133] （2－4）目的化合物（一般式（1 A））

このようにして生成される目的化合物は、一般式（1 A）：

[0134] [化22]



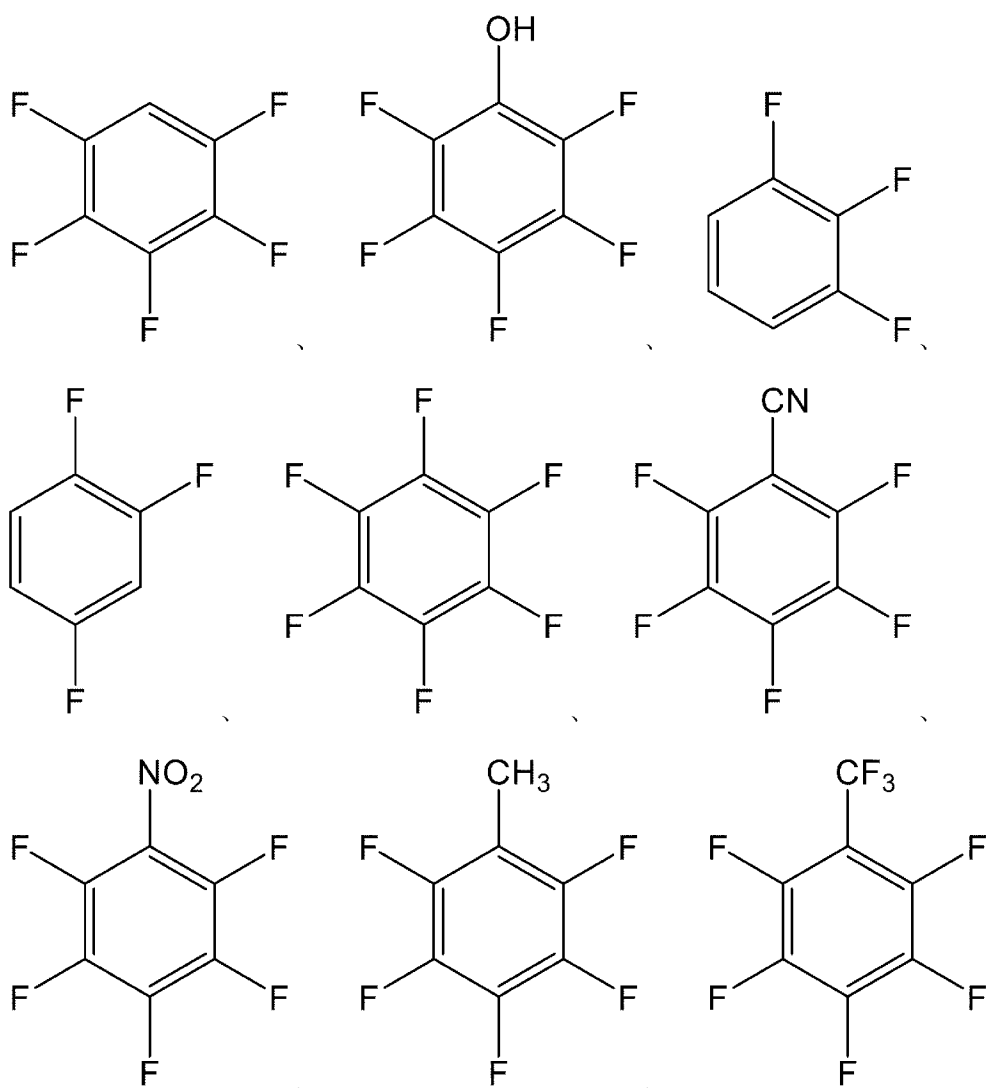
[0135] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は3～6の整数を示す。 n_1 は2～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ である。]

で表される化合物である。

[0136] 一般式（1 A）において、 R^1 、 X^1 及び n_1 は前記したとおりである。ただし、一般式（1）における X^1 の数が $n - n_1$ 個であるため、必然的に $n \geq n_1$ である。

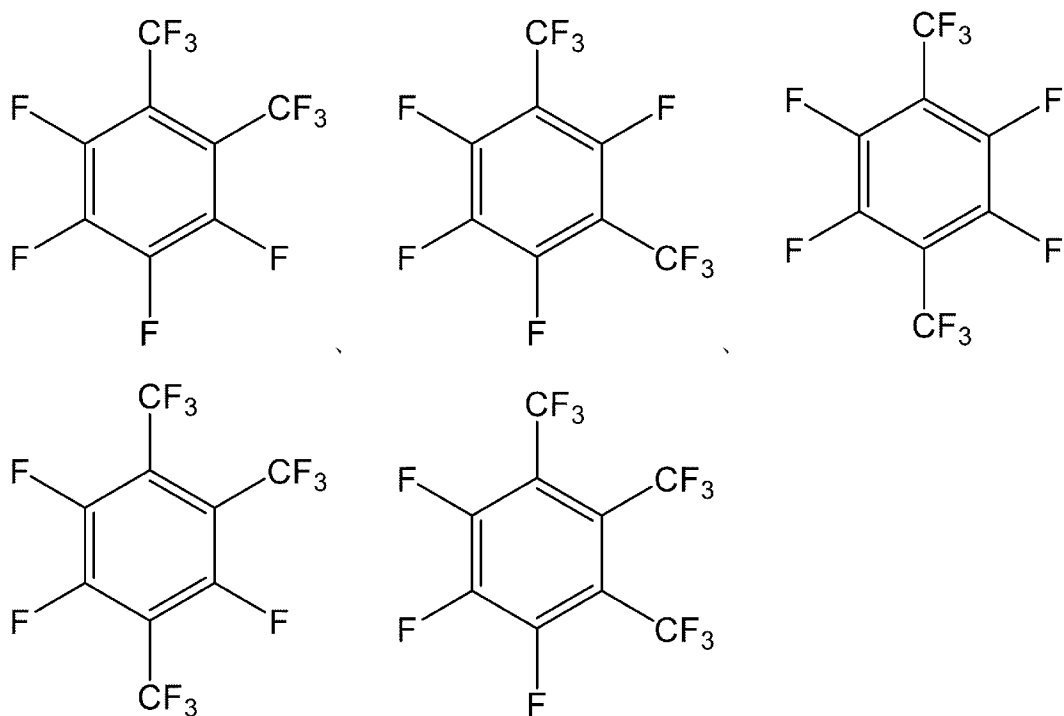
[0137] つまり、本開示で生成される目的化合物である一般式（1 A）で表される化合物は、具体的には、

[0138] [化23]



[0139]

[化24]

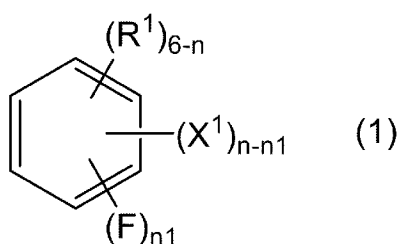


[0140] 等が挙げられる。

[0141] 3. フッ素含有芳香族化合物の製造方法（その3）

本開示の第3の態様に係る製造方法は、一般式（1）：

[0142] [化25]



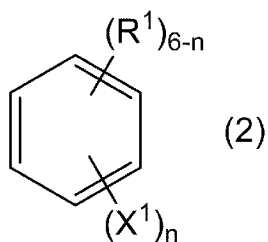
[0143] [式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1～6の整数を示す。 n_1 は1～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、 n が2～6の整数である場合、 n_1 は2～6の整数を示す。]

で表される化合物の製造方法であって、

炭素数3以上のアルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、

一般式（２）：

[0144] [化26]



[0145] [式中、 R^1 、 X^1 及び n は前記に同じである。]

で表される化合物と、

金属フッ化物とを反応させ、 n が2以上の整数である場合は2個以上の X^1 をフッ素化させて、上記一般式（１）で表される化合物を生成させる工程を備える。

[0146] （３－１）出発化合物（一般式（２））、反応、金属フッ化物、溶媒、反応温度、反応時間、反応圧力及び目的化合物

本開示の第３の態様において、出発化合物である一般式（２）で表される化合物は、上記「（１－１）出発化合物（一般式（２））」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0147] 本開示の第３の態様における反応は、上記「（１－２）反応」の説明を採用できる。

[0148] 本開示の第３の態様において、金属フッ化物は、上記「（１－４）金属フッ化物」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0149] 本開示の第３の態様において、溶媒は、上記「（２－３）溶媒」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0150] 本開示の第３の態様において、反応温度は、上記「（１－６）反応温度」の説明を採用できる。好ましい範囲も同様である。

[0151] 本開示の第３の態様において、反応時間は、上記「（１－７）反応時間」の説明を採用できる。好ましい範囲も同様である。

[0152] 本開示の第３の態様において、反応圧力は、上記「（１－８）反応圧力」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0153] 本開示の第3の態様において、反応の例示は、上記「(1-9) 反応の例示」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

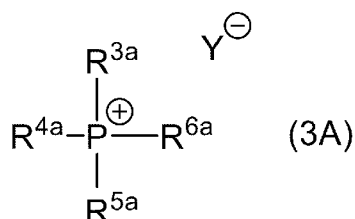
[0154] 本開示の第3の態様において、目的化合物である一般式(1)で表される化合物は、上記「(1-10) 目的化合物(一般式(1))」の説明を採用できる。好ましい種類及び具体例も同様である。

[0155] (3-2) ホスホニウム塩

本開示の第3の態様で使用するホスホニウム塩は、炭素数3以上のアルキル基を1個以上有するホスホニウム塩である。

[0156] このホスホニウム塩は、例えば、一般式(3A)：

[0157] [化27]



[0158] [式中、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は同一又は異なって、炭化水素基を示す。ただし、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} のうち少なくとも1つは炭素数3以上のアルキル基である。Yは対アニオンを示す。]

で表されるホスホニウム塩が挙げられる。

[0159] 一般式(3A)において、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} で示される炭化水素基としては、上記したものが挙げられる。置換基の種類及び数も同様である。なお、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は、中央部のリン原子とは炭素原子が結合する部位であることが好ましい。

[0160] ただし、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} のうち少なくとも1つ(1つ、2つ、3つ又は4つ)は炭素数3以上のアルキル基である。

[0161] また、一般式(1)で表される化合物の選択率、一般式(1)で表される化合物の収率等の観点から、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} としては、アルキル

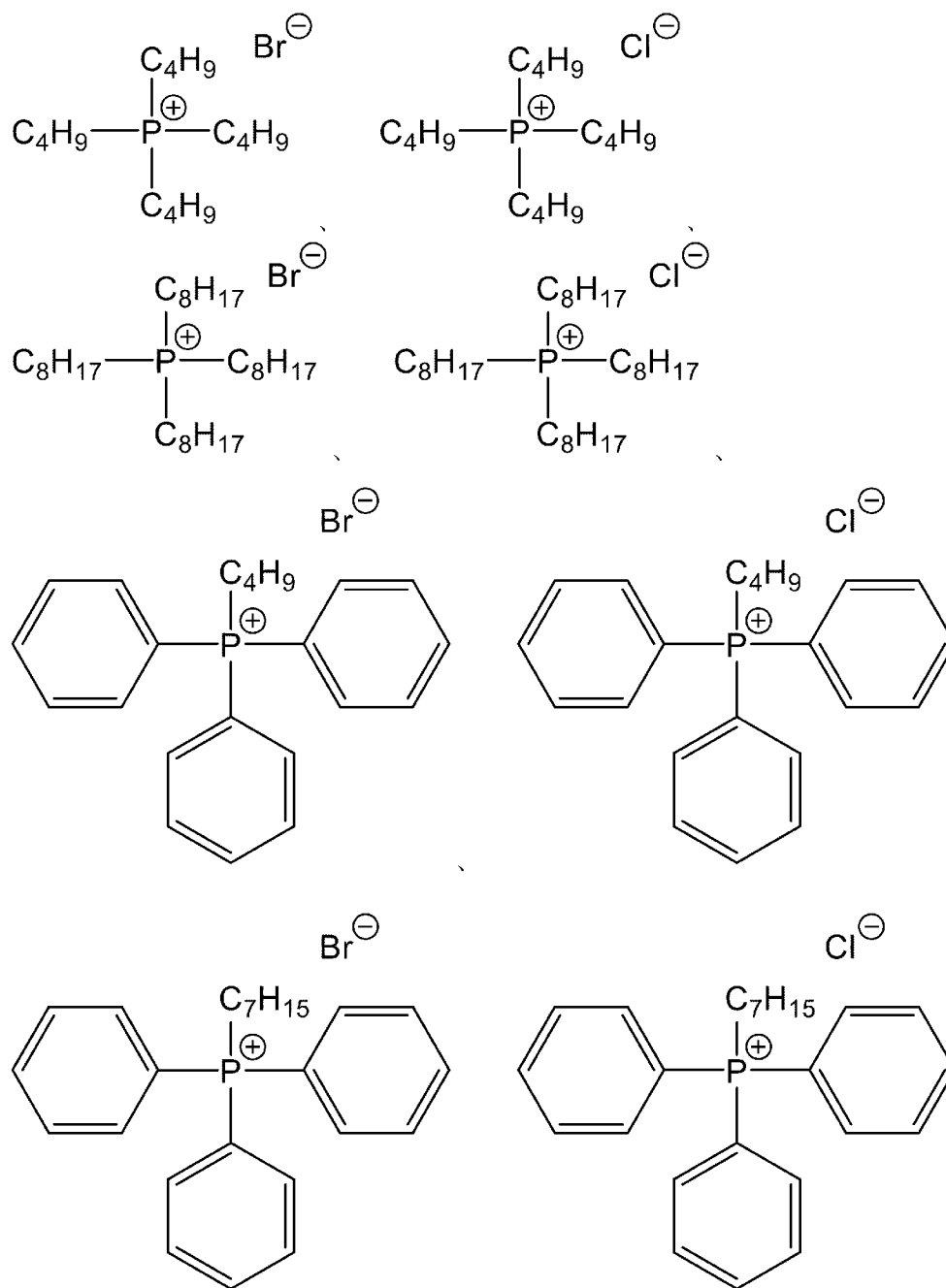
基が好ましい。なかでも、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} のうち少なくとも1つ（1つ、2つ、3つ又は4つ）は炭素数3以上、好ましくは4～20、より好ましくは5～15のアルキル基である。特に、ホスホニウム塩が有するアルキル基の炭素数を多くすることで、一般式（1）で表される化合物の選択率、一般式（1）で表される化合物の収率等を特に向上させ、不純物の生成量を特に低減することができる。

[0162] 一般式（3A）において、Yで示される対アニオンとしては、上記したものを採用できる。

[0163] 以上のような条件を満たす一般式（3A）で表される化合物としては、具体的には、

[0164]

[化28]



[0165] 等が挙げられる。

[0166] これらのホスホニウム塩は、公知又は市販品を用いることができる。また、上記のホスホニウム塩は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0167] 本開示の第3の態様における反応において、ホスホニウム塩の使用量は、特に制限されないが、反応の転化率、一般式(1)で表される化合物の選択

率、一般式（１）で表される化合物の収率等の観点から、一般式（２）で表される化合物１モルに対して、０．０１～１０モルが好ましく、０．１～５モルがより好ましく、１～２．５モルがさらに好ましい。なお、ホスホニウム塩を複数使用する場合は、その合計量を上記範囲内となるように調整することが好ましい。

[0168] ４．組成物（その１）

以上のようにして、一般式（１）で表される化合物を得ることができるが、一般式（１）で表される化合物としてジフルオロベンゾトリフルオリドと、一般式（２）における X^1 の一部のみがフッ素化された化合物としてクロロフルオロベンゾトリフルオリド、ブロモフルオロベンゾトリフルオリド及びヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも１種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含む組成物の形で得られることもある。

[0169] 一般式（１）で表される化合物としてジフルオロベンゾトリフルオリドとしては、特に制限はないが、２，３－ジフルオロベンゾトリフルオリド、２，４－ジフルオロベンゾトリフルオリド、２，６－ジフルオロベンゾトリフルオリド等が挙げられる。これらジフルオロベンゾトリフルオリドは、単独で用いることもでき、２種以上を組合せて用いることもできる。

[0170] 一般式（２）における X^1 の一部のみがフッ素化された化合物としてハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとしては、特に制限はないが、２－クロロ－３－フルオロベンゾトリフルオリド、２－クロロ－４－フルオロベンゾトリフルオリド、２－クロロ－６－フルオロベンゾトリフルオリド、３－クロロ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、４－クロロ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、６－クロロ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、２－ブロモ－３－フルオロベンゾトリフルオリド、２－ブロモ－４－フルオロベンゾトリフルオリド、２－ブロモ－６－フルオロベンゾトリフルオリド、３－ブロモ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、４－ブロモ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、６－ブロモ－２－フルオロベンゾトリフルオリド、

2-ヨード-3-フルオロベンゾトリフルオリド、2-ヨード-4-フルオロベンゾトリフルオリド、2-ヨード-6-フルオロベンゾトリフルオリド、3-ヨード-2-フルオロベンゾトリフルオリド、4-ヨード-2-フルオロベンゾトリフルオリド、6-ヨード-2-フルオロベンゾトリフルオリド等が挙げられる。これらハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0171] 第1の態様に係る本開示の組成物の総量を100モル%として、ジフルオロベンゾトリフルオリドの含有量は60.0~99.9モル%であり、65.0~99.5モル%、70.0~99.0モル%、75.0~98.5モル%、80.0~98.0モル%、85.0~97.5モル%、90.0~97.0モル%等とすることも可能である。

[0172] また、第1の態様に係る本開示の組成物の総量を100モル%として、ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドは0.1~40.0モル%であり、0.5~35.0モル%、1.0~30.0モル%、1.5~25.0モル%、2.0~20.0モル%、2.5~15.0モル%、3.0~10.0モル%等とすることも可能である。

[0173] このような第1の態様に係る本開示の組成物は、有機合成用溶媒、農薬中間体、医薬中間体等の各種用途に有効利用できる。

[0174] 5. 組成物（その2）

以上のようにして、一般式（1）で表される化合物を得ることができるが、一般式（1）で表される化合物としてペンタフルオロベンゾトリフルオリドと、一般式（2）におけるX¹の一部のみがフッ素化された化合物としてクロロテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ブロモテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ヨードテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ジクロロトリフルオロベンゾトリフルオリド、ジブロモトリフルオロベンゾトリフルオリド、ジヨードトリフルオロベンゾトリフルオリド、トリクロロジフルオロベンゾトリフルオリド、トリブロモジフルオロベンゾトリフルオリド、トリヨードジフルオロベンゾトリフルオリド、テトラクロロフルオロベンゾトリフ

ルオリド、テトラブロモフルオロベンゾトリフルオリド、及びテトラヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含む組成物の形で得られることもある。

[0175] 一般式(1)で表される化合物としてペンタフルオロベンゾトリフルオリドとしては、特に制限はないが、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾトリフルオリドが挙げられる。ペンタフルオロベンゾトリフルオリドは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0176] 一般式(2)におけるX¹の一部のみがフッ素化された化合物としてハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとしては、同位体をいずれも採用できる。ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0177] 第2の態様に係る本開示の組成物の総量を100モル%として、ペンタフルオロベンゾトリフルオリドの含有量は60.0~99.9モル%であり、65.0~99.5モル%、70.0~99.0モル%、75.0~98.5モル%、80.0~98.0モル%、85.0~97.5モル%、90.0~97.0モル%等とすることも可能である。

[0178] また、第2の態様に係る本開示の組成物の総量を100モル%として、ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドは0.1~40.0モル%であり、0.5~35.0モル%、1.0~30.0モル%、1.5~25.0モル%、2.0~20.0モル%、2.5~15.0モル%、3.0~10.0モル%等とすることも可能である。

[0179] このような第2の態様に係る本開示の組成物は、エッチングガス、クリーニングガス等の各種用途に有効利用できる。

[0180] 以上、本開示の実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

[0181] 以下に実施例を示し、本開示の特徴を明確にする。本開示はこれら実施例

に限定されるものではない。

[0182] なお、各実施例及び比較例において、水分量は、反応開始時において、カルフィッシャー水分計により測定した。

[0183] 実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 3

オートクレーブに、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオリド (1 g, 0.005 mol)、フッ化カリウム (0.8 g, 0.014 mol)、溶媒 (N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 又はスルホラン) 4.5 mL、及び表 1 に示すホスホニウム塩 (0.0014 mol) を添加し、蓋をして 200 °C に加熱し 24 時間反応を進行させた。

[0184] 反応終了後、ガスクロマトグラフィー、GCMS (ガスクロマトグラフィー質量分析法) にて質量分析を行い、NMR (核磁気共鳴) を用いて構造解析を行った。

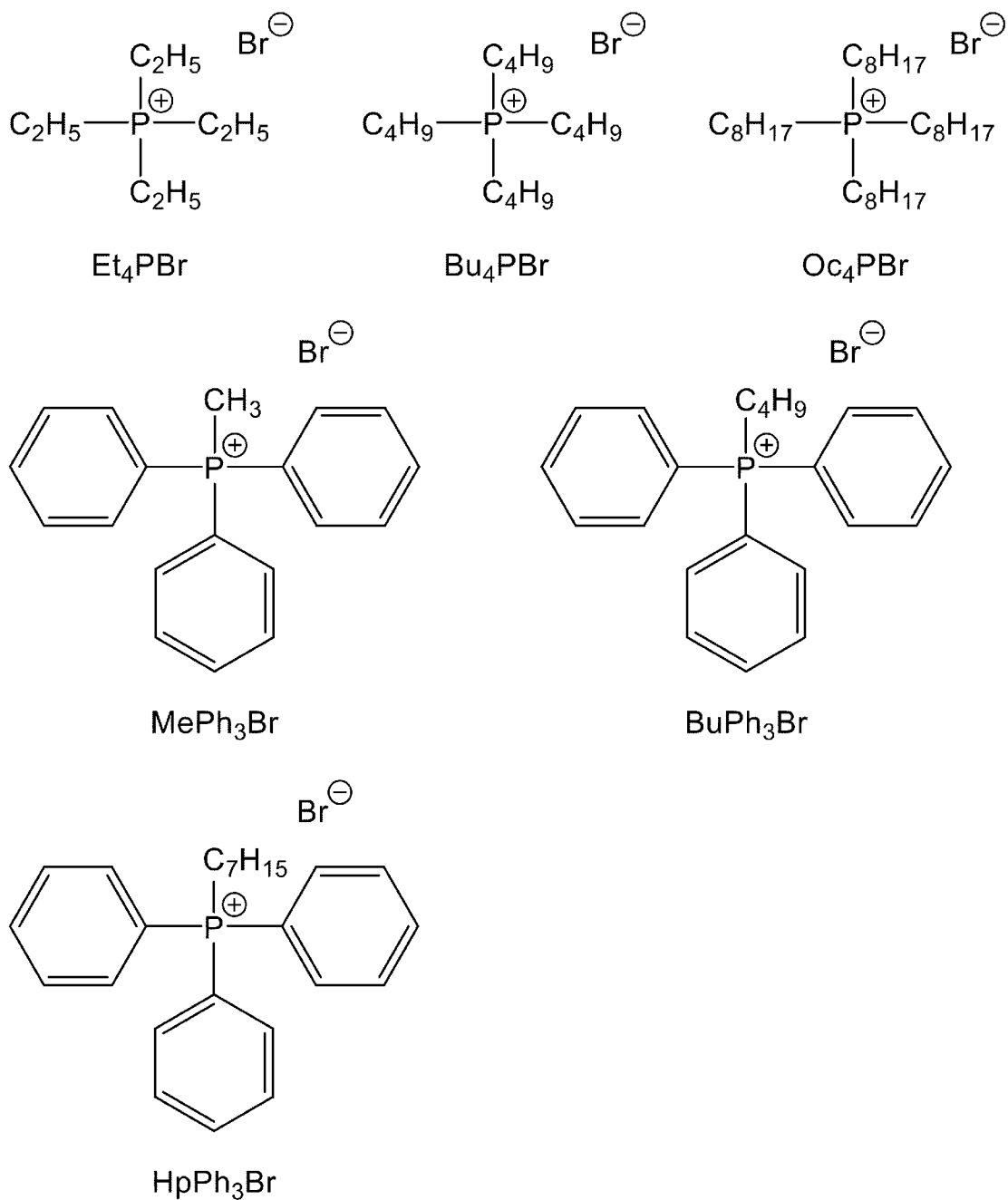
[0185] 質量分析及び構造解析の結果から、目的物として 2, 4-ジフルオロベンゾトリフルオリドが生成したことが確認できた。

[0186] 結果を表 1 に示す。

[0187] なお、表 1 において、使用したホスホニウム塩は、以下のとおりである。

[0188]

[化29]



[0189] また、表1において、生成物である2, 4-2F-BTFは、2, 4-ジフルオロベンゾトリフルオリドを意味し、2, 4-Cl-F-BTFは、2-クロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド及び／又は4-クロロ-2-フルオロベンゾトリフルオリドを意味する。表1において、2, 4-Cl-F-BTFの選択率は、2-クロロ-4-フルオロベンゾトリフルオリド及び4-クロロ-2-フルオロベンゾトリフルオリドの合計選択率を意味する

。
[0190] [表1]

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
ホスホニウム塩	Bu ₄ PBr	HpPh ₃ PBr	OC ₆ PBr	Et ₄ PBr	MePh ₃ PBr	BuPh ₃ PBr	Bu ₄ PBr	なし	Ph ₄ PBr	Ph ₄ PCl
溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	スルホラン	NMP
水分量 [ppm]	458	134	122	155	144	187	112	144	221	440
転化率 [%]	99.9	99.7	99.9	100	94	99.5	99.9	73	96.4	99.6
選択率 [%]										
2,4-2F-BTF	91.37	84.94	97.21	93.23	82.44	93.07	94.37	17.8	58.54	65
2,4-Cl-F-BTF	6.8	8.1	2	3.5	9.8	2.9	2.8	81.1	32.1	22.2
その他	1.83	6.96	0.79	3.27	7.76	4.03	2.83	1.1	9.36	12.8

[0191] 実施例 8 ～ 13

2, 4-ジクロロベンゾトリフルオリドの代わりに、表 2 ～ 4 に示す基質 (0.005 mol) 及び表 2 ～ 4 に示すホスホニウム塩 (0.0014 mol) を用いた以外は、実施例 1 ～ 7 と同様に反応を行った。

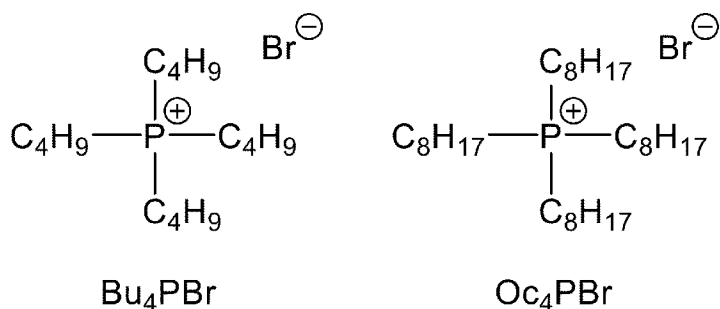
[0192] 質量分析及び構造解析の結果から、目的物としてジフルオロベンゾトリフルオリド又はペンタフルオロベンゾトリフルオリドが生成したことが確認できた。

[0193] 結果を表 2 ～ 4 に示す。

[0194] また、表 2 ～ 4 において、基質である 2, 3-2 Cl-BTF は、2, 3-ジクロロベンゾトリフルオリドを意味し、2, 6-2 Cl-BTF は、2, 6-ジクロロベンゾトリフルオリドを意味し、5 Cl-BTF は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロベンゾトリフルオリドを意味する。

[0195] また、表 2 ～ 4 において、使用したホスホニウム塩は、以下のとおりである。

[0196] [化30]



[0197] また、表 2 ～ 4 において、生成物である 2, 3-2 F-BTF は、2, 3-ジフルオロベンゾトリフルオリドを意味し、2, 3-Cl-F-BTF は、2-クロロ-3-フルオロベンゾトリフルオリド及び／又は 3-クロロ-2-フルオロベンゾトリフルオリドを意味し、2, 6-2 F-BTF は、2, 6-ジフルオロベンゾトリフルオリドを意味し、2, 6-Cl-F-BTF は、2-クロロ-6-フルオロベンゾトリフルオリドを意味し、5 F-BTF は、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾトリフルオリドを意味し、4 F, 1 Cl-BTF は、クロロテトラフルオロベンゾトリフルオリド

(同位体をいずれも含む)を意味し、3 F, 2 C I-B T Fは、ジクロロトリフルオロベンゾトリフルオリド(同位体をいずれも含む)を意味し、2 F, 3 C I-B T Fは、トリクロロジフルオロベンゾトリフルオリド(同位体をいずれも含む)を意味し、1 F, 4 C I-B T Fは、テトラクロロフルオロベンゾトリフルオリド(同位体をいずれも含む)を意味する。なお、表2～4において、2, 3-C I-F-B T Fの選択率は、2-クロロ-3-フルオロベンゾトリフルオリド及び3-クロロ-2-フルオロベンゾトリフルオリドの合計選択率を意味し、4 F, 1 C I-B T Fの選択率は、クロロテトラフルオロベンゾトリフルオリドの同位体の合計選択率を意味し、3 F, 2 C I-B T Fの選択率は、ジクロロトリフルオロベンゾトリフルオリドの同位体の合計選択率を意味し、2 F, 3 C I-B T Fの選択率は、トリクロロジフルオロベンゾトリフルオリドの合計選択率を意味し、1 F, 4 C I-B T Fの選択率は、テトラクロロフルオロベンゾトリフルオリドの合計選択率を意味する。

[0198] [表2]

	実施例	
	8	9
基質	2,3-2Cl-BTF	2,3-2Cl-BTF
ホスホニウム塩	Bu ₄ PBr	OC ₄ PBr
溶媒	NMP	NMP
水分量 [ppm]	214	201
転化率 [%]	99.9	99.9
選択率 [%]		
2,3-2F-BTF	91.17	95.22
2,3-Cl-F-BTF	5.8	1.6
その他	3.03	3.18

[0199]

[表3]

	実施例	
	1 0	1 1
基質	2,6-2Cl-BTF	2,6-2Cl-BTF
ホスホニウム塩	Bu ₄ PBr	OC ₄ PBr
溶媒	NMP	NMP
水分量 [ppm]	195	167
転化率 [%]	98.7	99.1
選択率 [%]		
2,6-2F-BTF	94.25	95.33
2,6-Cl-F-BTF	1.2	2.6
その他	4.55	2.07

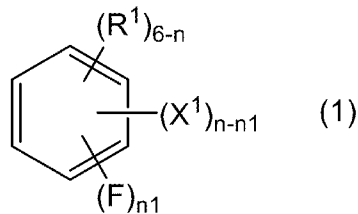
[0200] [表4]

	実施例	
	1 2	1 3
基質	5Cl-BTF	5Cl-BTF
ホスホニウム塩	Bu ₄ PBr	OC ₄ PBr
溶媒	NMP	NMP
水分量 [ppm]	147	155
転化率 [%]	98.7	98.6
選択率 [%]		
5F-BTF	93.7	97.2
4F,1Cl-BTF	3.1	1.9
3F,2Cl-BTF	2.0	0.6
2F,3Cl-BTF	0.8	0.1
1F,4Cl-BTF	0.1	0.1
その他	0.3	0.1

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）：

[化1]



[式中、 R^1 は水素原子、水酸基、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基又はパーフルオロアルキル基を示す。 X^1 は同一又は異なって、フッ素原子以外のハロゲン原子を示す。 n は1～6の整数を示す。 n_1 は1～6の整数を示す。ただし、 $n \geq n_1$ であり、且つ、 n が2～6の整数である場合、 n_1 は2～6の整数を示す。]

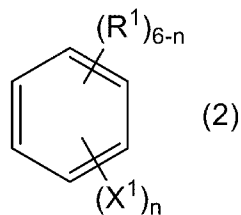
で表される化合物の製造方法であって、

窒素含有有機化合物を含む溶媒中で、

アルキル基を1個以上有するホスホニウム塩の存在下に、

一般式（２）：

[化2]



[式中、 R^1 、 X^1 及び n は前記に同じである。]

で表される化合物と、

金属フッ化物とを反応させ、 n が2以上の整数である場合は2個以上の X^1 をフッ素化させて、上記一般式（１）で表される化合物を生成させる工程

を備える、製造方法。

[請求項2] 水分量が700質量ppm以下である系中で前記フッ素化を行う、請

求項 1 に記載の製造方法。

[請求項3] 前記 n が 3 ～ 6 の整数である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

[請求項4] 前記金属フッ化物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項5] ジフルオロベンゾトリフルオリドと、クロロフルオロベンゾトリフルオリド、ブromoフルオロベンゾトリフルオリド及びヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含有する、組成物。

[請求項6] 前記組成物の総量を 100 モル%として、前記ジフルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 60.0 ～ 99.9 モル%であり、前記ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 0.1 ～ 40.0 モル%である、請求項 5 に記載の組成物。

[請求項7] 有機合成用溶媒、農薬中間体又は医薬中間体として用いられる、請求項 5 又は 6 に記載の組成物。

[請求項8] ペンタフルオロベンゾトリフルオリドと、クロロテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ブromoテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ヨードテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ジクロロトリフルオロベンゾトリフルオリド、ジブromotriフルオロベンゾトリフルオリド、ジヨードトリフルオロベンゾトリフルオリド、トリクロロジフルオロベンゾトリフルオリド、トリブromodifフルオロベンゾトリフルオリド、トリヨードジフルオロベンゾトリフルオリド、テトラクロロフルオロベンゾトリフルオリド、テトラブromoflフルオロベンゾトリフルオリド、及びテトラヨードフルオロベンゾトリフルオリドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドとを含有する、組成物。

[請求項9] 前記組成物の総量を 100 モル%として、前記ペンタフルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 60.0 ～ 99.9 モル%であり、前記ハロゲン化フルオロベンゾトリフルオリドの含有量が 0.1 ～ 40.0

モル％である、請求項 8 に記載の組成物。

[請求項10] エッチングガス又はクリーニングガスとして用いられる、項 8 又は 9 に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 25/13**(2006.01)i; **C07C 17/21**(2006.01)i; **C09K 3/30**(2006.01)i

FI: C07C17/21; C07C25/13; C09K3/30 J

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)

C07C25/13; C07C17/21; C09K3/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/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	PEWS, R. G., GALL, J. A., LITTLE, J. C. Journal of Fluorine Chemistry. 1990, 50(3), pages 365-370, https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)85002-2 results and discussion, table 1	5-7
Y	results and discussion, table 1	1-4
A	results and discussion, table 1	8-10
Y	JP 2008-44944 A (RHODIA CHIM.) 28 February 2008 (2008-02-28) claims, examples, etc.	1-4
A	claims, examples, etc.	5-10
X	CN 107488098 A (ZIBO FEIYUAN CHEMICAL CO., LTD.) 19 December 2017 (2017-12-19) claims, examples, etc.	5-7
A	claims, examples, etc.	1-4, 8-10
X	CN 104693080 A (NANJING LYNSCI CHEMICAL CO., LTD.) 10 June 2015 (2015-06-10) claims, examples, etc.	5-7
A	claims, examples, etc.	1-4, 8-10



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 application or patent 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

30 November 2022

Date of mailing of the international search report

13 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037838**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108069994 A (JIANGSU FLAG CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 May 2018 (2018-05-25) claims, examples, etc.	5-7
A	claims, examples, etc.	1-4, 8-10
A	JP 2021-68747 A (KIOXIA CORP.) 30 April 2021 (2021-04-30) claims, examples, etc.	1-10
A	JP 11-246450 A (BAYER AG) 14 September 1999 (1999-09-14) claims, examples, etc.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037838

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-44944	A	28 February 2008	US 2004/0144947 A1 claims, examples US 2009/0036718 A1 WO 2002/092608 A2 FR 2824831 A1 CN 1529684 A	
CN	107488098	A	19 December 2017	(Family: none)	
CN	104693080	A	10 June 2015	(Family: none)	
CN	108069994	A	25 May 2018	(Family: none)	
JP	2021-68747	A	30 April 2021	US 2021/0118690 A1 claims, examples	
JP	11-246450	A	14 September 1999	US 6613948 B1 claims, examples EP 908438 A2 KR 10-1999-0029811 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 25/13(2006.01)i; C07C 17/21(2006.01)i; C09K 3/30(2006.01)i FI: C07C17/21; C07C25/13; C09K3/30 J										
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）） C07C25/13; C07C17/21; C09K3/30										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
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） CAplus/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 請求項の番号								
X	R.G. Pews, J.A.Gall, J.C. Little, Journal of Fluorine Chemistry, 1990, 50(3), pp.365-370, https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)85002-2 RESULTS AND DISCUSSION、TABLE 1	5-7								
Y	RESULTS AND DISCUSSION、TABLE 1	1-4								
A	RESULTS AND DISCUSSION、TABLE 1	8-10								
Y	JP 2008-44944 A（ロディア・シミ）28.02.2008（2008-02-28） 特許請求の範囲、実施例等	1-4								
A	特許請求の範囲、実施例等	5-10								
X	CN 107488098 A（ZIBO FEIYUAN CHEMICAL CO., LTD.）19.12.2017（2017-12-19） 特許請求の範囲、実施例等	5-7								
A	特許請求の範囲、実施例等	1-4, 8-10								
X	CN 104693080 A（NANJING LYNSCI CHEMICAL CO., LTD.）10.06.2015（2015-06-10） 特許請求の範囲、実施例等	5-7								
A	特許請求の範囲、実施例等	1-4, 8-10								
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日以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抵触するものではなく、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 30.11.2022		国際調査報告の発送日 13.12.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神野 将志 4H 3345 電話番号 03-3581-1101 内線 3443								

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 請求項の番号
X	CN 108069994 A (JIANGSU FLAG CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25.05.2018 (2018 - 05 - 25)	5-7
A	特許請求の範囲、実施例等 特許請求の範囲、実施例等	1-4, 8-10
A	JP 2021-68747 A (キオクシア株式会社) 30.04.2021 (2021 - 04 - 30)	1-10
	特許請求の範囲、実施例等	
A	JP 11-246450 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 14.09.1999 (1999 - 09 - 14)	1-10
	特許請求の範囲、実施例等	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037838

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-44944	A	28.02.2008	US 2004/0144947 A1 claims, examples US 2009/0036718 A1 WO 2002/092608 A2 FR 2824831 A1 CN 1529684 A	
CN	107488098	A	19.12.2017	(ファミリーなし)	
CN	104693080	A	10.06.2015	(ファミリーなし)	
CN	108069994	A	25.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2021-68747	A	30.04.2021	US 2021/0118690 A1 claims, examples	
JP	11-246450	A	14.09.1999	US 6613948 B1 claims, examples EP 908438 A2 KR 10-1999-0029811 A	