(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
2020年11月19日(19.11.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/230725 A1

(51) 国際特許分類:
C07B 39/00 (2006.01)
C07C 17/02 (2006.01)
C07C 19/16 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 22/08 (2006.01)
C07C 23/10 (2006.01)
C07C 29/62 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)
C07C 67/307 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)
C07C 69/65 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/018688

(22) 国際出願日： 2020年5月8日(08.05.2020)

(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 2019-090051 2019年5月10日(10.05.2019) JP
特願 2019-152109 2019年8月22日(22.08.2019) 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). 国立大学法人佐賀大学(**SAGA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒8408502 佐賀県佐賀市本庄町１番地 Saga (JP).

(72) 発明者: 東 昌弘 (**HIGASHI, Masahiro**); 〒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). 岸川 洋介(**KISHIKAWA, Yosuke**); 〒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). 北村 二雄(**KITAMURA, Tsugio**); 〒8408502 佐賀県佐賀市本庄町１番地 国立大学法人佐賀大学内 Saga (JP).

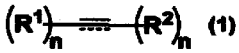
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル Osaka (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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.

(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, 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).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORINATED IODINATED ORGANIC COMPOUND

(54) 発明の名称： フッ素化ヨウ素化有機化合物の製造方法



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a novel method for producing a fluorinated iodinated organic compound. This problem can be solved by a method for producing a fluorinated iodinated organic compound, the method including a step for reacting a compound represented by formula (1): (in the formula, R^1 and R^2 each independently denote a hydrogen atom, a halogen atom or an organic group, or form a ring together with adjacent carbon atoms, and n is 1 or 2) with a fluorine source, an iodine source and an oxidizing agent or a radical generator so as to add fluorine and iodine to a double bond or triple bond.

(57) 要約：フッ素化ヨウ素化有機化合物の新規な製造方法の提供を課題とする。 前記課題は、式（１）：（式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基であるか、或いは隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、ｎは、１又は２である。）で表される化合物を、フッ素源、ヨウ素源、及び酸化剤又はラジカル発生剤と反応させて、二重結合又は三重結合にフッ素及びヨウ素を付加する工程を含む、フッ素化ヨウ素化有機化合物の製造方法により解決することができる。

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： フッ素化ヨウ素化有機化合物の製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、フッ素化ヨウ素化有機化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　フッ素化ヨウ素化有機化合物は、機能性材料、医農薬化合物、電子材料等の各種化学製品、その中間体等として極めて重要な化合物である。

フッ素化ヨウ素化有機化合物の製造方法として、例えば、特許文献１には、有機化合物の炭素－炭素二重結合に、ＩＦ$_5$、ヨウ素、及び有機塩基の存在下、より強い酸性条件下にフッ素及びヨウ素を付加する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００２－３６３１１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　特許文献１のフッ素源ＩＦ$_5$は高価であり、生産コストの点で改善の余地がある。

本開示は、フッ素化ヨウ素化有機化合物の新規な製造方法を提供することを目的とする。

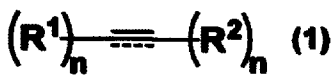
課題を解決するための手段

[0005]　本開示は、次の態様を含む。

項１.

式（１）：

[化1]



(1)

（式中、

R^1及びR^2は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基であるか、或いは

隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、

ｎは、１又は２であり、

記号：

[化2]



は、二重結合又は三重結合である。

但し、

前記記号が三重結合であるとき、ｎは１であり、

前記記号が二重結合であるとき、ｎは２であり、

２個のR^1は、互いに同一であっても異なっていてもよく、

２個のR^2は、互いに同一であっても異なっていてもよく、或いは

２個のR^1、又は２個のR^2は、それぞれ隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい。）で表される化合物のフッ素及びヨウ素付加体を製造する方法であって、前記式（１）で表される化合物を、

（Ａ）フッ化水素、フッ化水素塩、及びフッ化物塩から選択される少なくとも一種のフッ素源、

（Ｂ）ヨウ素、及びヨウ化物塩から選択される少なくとも一種のヨウ素源、並びに

（Ｃ）酸化剤、及びラジカル発生剤から選択される少なくとも一種の化合物と反応させて、前記二重結合又は三重結合にフッ素及びヨウ素を付加する工程を含む製造方法。

項２．

前記フッ素源が、フッ化水素、フッ化水素アミン塩、及びアルカリ金属フッ化物塩から選択される少なくとも一種である、項１に記載の製造方法。

項３．

前記フッ素源の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．１～１０００モルの範囲内である、項１又は２に記載の製造方法。

項４．

前記ヨウ素源が、ヨウ素、及びアルカリ金属ヨウ化物塩から選択される少なくとも一種である、項１～３のいずれか一項に記載の製造方法。

項５．

前記ヨウ素源の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．１～１０モルの範囲内である、項１～４のいずれか一項に記載の製造方法。

項６．

前記化合物（Ｃ）が、過酸化物、金属酸化物、アゾ化合物、スルホニウム塩、及びヨードニウム塩から選択される少なくとも一種である、項１～５のいずれか一項に記載の製造方法。

項７．

前記化合物（Ｃ）が、過酸化物である、項１～６のいずれか一項に記載の製造方法。

項８．

前記過酸化物が、

過酸化水素；

過ホウ酸、過炭酸、過リン酸、過硫酸、過塩素酸、過マンガン酸、これらの塩；

式：R^aＣＯＯＯＭ

（式中、

R^aは、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Ｍは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

式：R^bＯＯＭ

（式中、

R^bは、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Mは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

式：$R^{c1}OOR^{c2}$

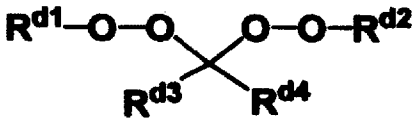
（式中、

R^{c1}及びR^{c2}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、又はR^{c3}－ＣＯ－であり、R^{c3}は、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基である。）

で表される化合物；及び

式：

[化3]



（式中、

R^{d1}～R^{d4}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、R^{d3}及びR^{d4}は、隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい。）で表される化合物から選択される少なくとも一種である、項７に記載の製造方法。

項９．

前記化合物（Ｃ）が、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルキシド、過ホウ酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物、過マンガン酸、ニクロム酸、酸化タングステン、酸化ルテニウム、酸化アンチモン、酸化オスミウム、及び三酸化硫黄から選択される少なくとも一種である、項１～６のいずれか一項に記載の製造方法。

項１０．

前記化合物（Ｃ）の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対し

て、０．１～１０モルの範囲内である、請求項１～９のいずれか一項に記載の製造方法。

項１１．

前記反応が、溶媒の存在下で行われる、項１～１０のいずれか一項に記載の製造方法。項１２．前記溶媒が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、ニトリル、及び水から選択される少なくとも一種である、項１１に記載の製造方法。

項１３．前記溶媒が、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、及び水から選択される少なくとも一種である、請求項１１又は１２に記載の製造方法。

項１４．

前記反応が、IF_5の非存在下で行われる、請求項１～１３のいずれか一項に記載の製造方法。

項１５．

前記反応が、室温で１～３６時間の範囲内で行われる、請求項１～１４のいずれか一項に記載の製造方法。

項１６．

R^1及びR^2が、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基であるか、或いはR^1及びR^2が、隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい、項１～１５のいずれか一項に記載の製造方法。

項１７．

前記アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基の置換基が、ハロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、及びアルコキ

シカルボニル基から選択される少なくとも一種であり、前記カルボキシル基の置換基が、ハロ基及びアルキル基から選択される少なくとも一種である、項１６に記載の製造方法。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、フッ素化ヨウ素化有機化合物の新規な製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 本開示の前記概要は、本開示の各々の開示された実施形態または全ての実装を記述することを意図するものではない。

本開示の後記説明は、実例の実施形態をより具体的に例示する。

本開示のいくつかの箇所では、例示を通してガイダンスが提供され、及びこの例示は、様々な組み合わせにおいて使用できる。

それぞれの場合において、例示の群は、非排他的な、及び代表的な群として機能できる。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられる。

[0008] ［用語］

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿い、本開示が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

特に限定されない限り、本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、室温で実施され得る。

本明細書中、室温は、１０～４０℃の範囲内の温度を意味することができる。

本明細書中、表記「C_n-C_m」（ここで、ｎ、及びｍは、それぞれ、数である。）は、当業者が通常理解する通り、炭素数がｎ以上、且つｍ以下であることを表す。

本明細書中、語句「式（Ｎ）で表される化合物」（ここで、Ｎは、数である。）は、化合物（Ｎ）と称され得る。

[0009] 本明細書中、特に限定の無い限り、「ハロゲン原子」の例は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を包含できる。

[0010] 本明細書中、「有機基」とは、１個以上の炭素原子を含有する基を意味する。

当該「有機基」の例は、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、

１個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

シアノ基、

アルデヒド基、

カルボキシル基、

Ｒ^{r}Ｏ－、

Ｒ^{r}ＣＯ－、

Ｒ^{r}ＣＯＯ－、

Ｒ^{r}ＳＯ$_{2}$－、

Ｒ^{r}ＯＣＯ－、及び

Ｒ^{r}ＯＳＯ$_{2}$－

（これらの式中、Ｒ^{r}は、独立して、

１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

１個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
１個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
１個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は
１個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。）
を包含できる。

[0011] 本明細書中、特に限定の無い限り、「炭化水素基」の例は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基、アラルキル基、及びこれらの組合せである基を包含できる。

[0012] 本明細書中、特に限定の無い限り、「アルキル基」の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ-ブチル、ｔｅｒｔ-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、及びデシル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、Ｃ１－１６アルキル基（例：Ｃ１－Ｃ１４アルキル基、Ｃ１－Ｃ１２アルキル基）を包含できる。

[0013] 本明細書中、特に限定の無い限り、「アルケニル基」の例は、ビニル、１－プロペン－１－イル、２－プロペン－１－イル、イソプロペニル、２－ブテン－１－イル、４－ペンテン－１－イル、及び５－ヘキセン－１－イル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、Ｃ２－Ｃ１０アルケニル基を包含できる。

[0014] 本明細書中、特に限定の無い限り、「アルキニル基」の例は、エチニル、１－プロピン－１－イル、２－プロピン－１－イル、４－ペンチン－１－イル、５－ヘキシン－１－イル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、Ｃ２－Ｃ１０アルキニル基を包含できる。

[0015] 本明細書中、特に限定の無い限り、「シクロアルキル基」の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等のＣ３－Ｃ７シクロアルキル基を包含できる。

[0016] 本明細書中、特に限定の無い限り、「シクロアルケニル基」の例は、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル等のＣ３－Ｃ７シクロアルケニル基を包含できる。

[0017] 本明細書中、特に限定の無い限り、「シクロアルカジエニル基」の例は、シクロブタジエニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタジエニル、シクロオクタジエニル、シクロノナジエニル、シクロデカジエニル等のＣ４－Ｃ１０シクロアルカジエニル基を包含できる。

[0018] 本明細書中、特に限定の無い限り、「アリール基」は、単環性、２環性、３環性、又は４環性であることができる。

本明細書中、特に限定の無い限り、「アリール基」は、Ｃ６－Ｃ１８アリール基であることができる。

本明細書中、特に限定の無い限り、「アリール基」の例は、フェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、２－ビフェニル、３－ビフェニル、４－ビフェニル、及び２－アンスリルを包含できる。

[0019] 本明細書中、特に限定の無い限り、「アラルキル基」の例は、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、１－ナフチルメチル、２－ナフチルメチル、２，２－ジフェニルエチル、３－フェニルプロピル、４－フェニルブチル、５－フェニルペンチル、２－ビフェニリルメチル、３－ビフェニリルメチル、及び４－ビフェニリルメチルを包含できる。

[0020] 本明細書中、特に限定の無い限り、「非芳香族複素環基」は、単環性、２環性、３環性、又は４環性であることができる。

本明細書中、特に限定の無い限り、「非芳香族複素環基」は、例えば、環構成原子として、炭素原子に加えて酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選ばれる１～４個のヘテロ原子を含有する非芳香族複素環基であることができる。

本明細書中、特に限定の無い限り、「非芳香族複素環基」は、飽和、又は不飽和であることができる。

本明細書中、特に限定の無い限り、「非芳香族複素環基」の例は、テトラヒドロフリル、オキサゾリジニル、イミダゾリニル（例：１－イミダゾリニル、２－イミダゾリニル、４－イミダゾリニル）、アジリジニル（例：１－アジリジニル、２－アジリジニル）、アゼチジニル（例：１－アゼチジニル、２－アゼチジニル）、ピロリジニル（例：１－ピロリジニル、２－ピロリジニル、３－ピロリジニル）、ピペリジニル（例：１－ピペリジニル、２－ピペリジニル、３－ピペリジニル）、アゼパニル（例：１－アゼパニル、２－アゼパニル、３－アゼパニル、４－アゼパニル）、アゾカニル（例：１－アゾカニル、２－アゾカニル、３－アゾカニル、４－アゾカニル）、ピペラジニル（例：１，４－ピペラジン－１－イル、１，４－ピペラジン－２－イル）、ジアゼピニル（例：１，４－ジアゼピン－１－イル、１，４－ジアゼピン－２－イル、１，４－ジアゼピン－５－イル、１，４－ジアゼピン－６－イル）、ジアゾカニル（例：１，４－ジアゾカン－１－イル、１，４－ジアゾカン－２－イル、１，４－ジアゾカン－５－イル、１，４－ジアゾカン－６－イル、１，５－ジアゾカン－１－イル、１，５－ジアゾカン－２－イル、１，５－ジアゾカン－３－イル）、テトラヒドロピラニル（例：テトラヒドロピラン－４－イル）、モルホリニル（例：４－モルホリニル）、チオモルホリニル（例：４－チオモルホリニル）、２－オキサゾリジニル、ジヒドロフリル、ジヒドロピラニル、及びジヒドロキノリル等を包含できる。

[0021] 本明細書中、特に限定の無い限り、「ヘテロアリール基」の例は、単環性芳香族複素環基（例：５又は６員の単環性芳香族複素環基）、及び芳香族縮合複素環基（例：５～１８員の芳香族縮合複素環基）を包含できる。

[0022] 本明細書中、特に限定の無い限り、「５又は６員の単環性芳香族複素環基」の例は、ピロリル（例：１－ピロリル、２－ピロリル、３－ピロリル）、フリル（例：２－フリル、３－フリル）、チエニル（例：２－チエニル、３－チエニル）、ピラゾリル（例：１－ピラゾリル、３－ピラゾリル、４－ピ

ラゾリル）、イミダゾリル（例：１－イミダゾリル、２－イミダゾリル、４－イミダゾリル）、イソオキサゾリル（例：３－イソオキサゾリル、４－イソオキサゾリル、５－イソオキサゾリル）、オキサゾリル（例：２－オキサゾリル、４－オキサゾリル、５－オキサゾリル）、イソチアゾリル（例：３－イソチアゾリル、４－イソチアゾリル、５－イソチアゾリル）、チアゾリル（例：２－チアゾリル、４－チアゾリル、５－チアゾリル）、トリアゾリル（例：１，２，３－トリアゾール－４－イル、１，２，４－トリアゾール－３－イル）、オキサジアゾリル（例：１，２，４－オキサジアゾール－３－イル、１，２，４－オキサジアゾール－５－イル）、チアジアゾリル（例：１，２，４－チアジアゾール－３－イル、１，２，４－チアジアゾール－５－イル）、テトラゾリル、ピリジル（例：２－ピリジル、３－ピリジル、４－ピリジル）、ピリダジニル（例：３－ピリダジニル、４－ピリダジニル）、ピリミジニル（例：２－ピリミジニル、４－ピリミジニル、５－ピリミジニル）、ピラジニル等を包含できる。

[0023] 本明細書中、特に限定の無い限り、「５～１８員の芳香族縮合複素環基」の例は、イソインドリル（例：１－イソインドリル、２－イソインドリル、３－イソインドリル、４－イソインドリル、５－イソインドリル、６－イソインドリル、７－イソインドリル）、インドリル（例：１－インドリル、２－インドリル、３－インドリル、４－インドリル、５－インドリル、６－インドリル、７－インドリル）、ベンゾ［ｂ］フラニル（例：２－ベンゾ［ｂ］フラニル、３－ベンゾ［ｂ］フラニル、４－ベンゾ［ｂ］フラニル、５－ベンゾ［ｂ］フラニル、６－ベンゾ［ｂ］フラニル、７－ベンゾ［ｂ］フラニル）、ベンゾ［ｃ］フラニル（例：１－ベンゾ［ｃ］フラニル、４－ベンゾ［ｃ］フラニル、５－ベンゾ［ｃ］フラニル）、ベンゾ［ｂ］チエニル、（例：２－ベンゾ［ｂ］チエニル、３－ベンゾ［ｂ］チエニル、４－ベンゾ［ｂ］チエニル、５－ベンゾ［ｂ］チエニル、６－ベンゾ［ｂ］チエニル、７－ベンゾ［ｂ］チエニル）、ベンゾ［ｃ］チエニル（例：１－ベンゾ［ｃ］チエニル、４－ベンゾ［ｃ］チエニル、５－ベンゾ［ｃ］チエニル）、イ

ンダゾリル（例：１－インダゾリル、２－インダゾリル、３－インダゾリル、４－インダゾリル、５－インダゾリル、６－インダゾリル、７－インダゾリル）、ベンゾイミダゾリル（例：１－ベンゾイミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、４－ベンゾイミダゾリル、５－ベンゾイミダゾリル）、１，２－ベンゾイソオキサゾリル（例：１，２－ベンゾイソオキサゾール－３－イル、１，２－ベンゾイソオキサゾール－４－イル、１，２－ベンゾイソオキサゾール－５－イル、１，２－ベンゾイソオキサゾール－６－イル、１，２－ベンゾイソオキサゾール－７－イル）、ベンゾオキサゾリル（例：２－ベンゾオキサゾリル、４－ベンゾオキサゾリル、５－ベンゾオキサゾリル、６－ベンゾオキサゾリル、７－ベンゾオキサゾリル）、１，２－ベンゾイソチアゾリル（例：１，２－ベンゾイソチアゾール－３－イル、１，２－ベンゾイソチアゾール－４－イル、１，２－ベンゾイソチアゾール－５－イル、１，２－ベンゾイソチアゾール－６－イル、１，２－ベンゾイソチアゾール－７－イル）、ベンゾチアゾリル（例：２－ベンゾチアゾリル、４－ベンゾチアゾリル、５－ベンゾチアゾリル、６－ベンゾチアゾリル、７－ベンゾチアゾリル）、イソキノリル（例：１－イソキノリル、３－イソキノリル、４－イソキノリル、５－イソキノリル）、キノリル（例：２－キノリル、３－キノリル、４－キノリル、５－キノリル、８－キノリル）、シンノリニル（例：３－シンノリニル、４－シンノリニル、５－シンノリニル、６－シンノリニル、７－シンノリニル、８－シンノリニル）、フタラジニル（例：１－フタラジニル、４－フタラジニル、５－フタラジニル、６－フタラジニル、７－フタラジニル、８－フタラジニル）、キナゾリニル（例：２－キナゾリニル、４－キナゾリニル、５－キナゾリニル、６－キナゾリニル、７－キナゾリニル、８－キナゾリニル）、キノキサリニル（例：２－キノキサリニル、３－キノキサリニル、５－キノキサリニル、６－キノキサリニル、７－キノキサリニル、８－キノキサリニル）、ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジル（例：ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジン－２－イル、ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジン－３－イル、ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジン－４－イル、ピラゾロ

［１，５－ａ］ピリジン－５－イル、ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジン－６－イル、ピラゾロ［１，５－ａ］ピリジン－７－イル）、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジル（例：イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－２－イル、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－３－イル、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－５－イル、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－６－イル、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－７－イル、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン－８－イル）等を包含できる。

[0024] 本明細書中、「Ｒ'Ｏ－」の例は、アルコキシ（例：メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のＣ１－Ｃ１０アルコキシ）、シクロアルコキシ（例：シクロペントキシ、シクロヘキソキシ等のＣ３－Ｃ７シクロアルコキシ）、アリールオキシ（例：フェノキシ、ナフトキシ等のＣ６－Ｃ１８アリールオキシ）、及びアラルキルオキシ（例：ベンジルオキシ、フェネチルオキシ等のＣ７－Ｃ１９アラルキルオキシ）を包含できる。

[0025] 本明細書中、「Ｒ'ＣＯ－」の例は、アルキルカルボニル［例：アセチル、プロピオニル、ブチリル等の（Ｃ１－Ｃ１０アルキル）カルボニル］、シクロアルキルカルボニル［例：シクロペンタノイル、シクロヘキサノイル等の（Ｃ３－Ｃ７シクロアルキル）カルボニル］、アリールカルボニル［例：ベンゾイル、ナフトイル等の（Ｃ６－Ｃ１８アリール）カルボニル］、及びアラルキルカルボニル［例：ベンジルカルボニル、フェネチルカルボニル等の（Ｃ７－Ｃ１９アラルキル）カルボニル］を包含できる。

[0026] 本明細書中、「Ｒ'ＣＯＯ－」の例は、アルキルカルボニルオキシ［例：アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ等の（Ｃ１－Ｃ１０アルキル）カルボニルオキシ］、シクロアルキルカルボニルオキシ［例：シクロペンタノイル、シクロヘキサノイルオキシ等の（Ｃ３－Ｃ７シクロアルキル）カルボニルオキシ］、アリールカルボニルオキシ［例：ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等の（Ｃ６－Ｃ１８アリール）カルボニルオキシ］、及びアラルキルカルボニルオキシ［例：ベンジルカルボニルオキシ、フェネチルカルボニルオキシ等の（Ｃ７－Ｃ１９アラルキル）カルボニルオキシ］

を包含できる。

[0027] 本明細書中、「$R^r SO_2-$」の例は、アルキルスルホニル（例：メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル等のＣ１－Ｃ１０アルキルスルホニル）、シクロアルキルスルホニル（例：シクロペンチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル等のＣ４－Ｃ８シクロアルキルスルホニル）、アリールスルホニル（例：フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル等のＣ６－Ｃ１８アリールスルホニル）、及びアラルキルスルホニル（例：ベンジルスルホニル、フェネチルスルホニル等のＣ７－Ｃ１９アラルキルスルホニル）を包含できる。

[0028] 本明細書中、「$R^r OCO-$」の例は、アルコキシカルボニル［例：メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル等の（Ｃ１－Ｃ１０アルコキシ）カルボニル］、シクロアルコキシカルボニル［例：シクロペントキシカルボニル、シクロヘキソキシカルボニル等の（Ｃ３－Ｃ７シクロアルコキシ）カルボニル］、アリールオキシカルボニル［例：フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等の（Ｃ６－Ｃ１８アリールオキシ）カルボニル］、及びアラルキルオキシカルボニル［例：ベンジルオキシカルボニル、フェネチルオキシカルボニル等の（Ｃ７－Ｃ１９アラルキルオキシ）カルボニル］を包含できる。

[0029] 本明細書中、「$R^r OSO_2-$」の例は、アルコキシスルホニル（例：メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル等のＣ１－Ｃ１０アルコキシスルホニル）、シクロアルコキシスルホニル（例：シクロペントキシスルホニル、シクロヘキソキシスルホニル等のＣ３－Ｃ７シクロアルコキシスルホニル）、アリールオキシスルホニル（例：フェノキシスルホニル、ナフトキシスルホニル等のＣ６－Ｃ１８アリールオキシスルホニル）、及びアラルキルオキシスルホニル（例：ベンジルオキシスルホニル、フェネチルオキシスルホニル等のＣ７－Ｃ１９アラルキルオキシスルホニル）を包含できる。

[0030] 本明細書中、

「１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいアリール基」、

「１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基」、

「１個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基」、及び

「１個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基」

における「置換基」の例は、それぞれ、ハロ基、ニトロ基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルフェナモイル基、$R^{r}O-$、$R^{r}CO-$、$R^{r}COO-$、$R^{r}SO_2-$、$R^{r}OCO-$、及び$R^{r}OSO_2-$（これらの式中、R^{r}は、前記と同意義である。）を包含できる。

当該置換基のうち、「ハロ基」の例は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、及びヨード基を包含できる。

当該置換基の数は、１個から置換可能な最大個数の範囲内（例：１個、２個、３個、４個、５個、６個）であることができる。

[0031] ［化合物（１）のフッ素及びヨウ素付加体の製造方法］

本開示の製造方法は、化合物（１）を、フッ素源（Ａ）、ヨウ素源（Ｂ）、及び化合物（Ｃ）と反応させて、化合物（１）の二重結合又は三重結合にフッ素及びヨウ素を付加する工程を含む。

[0032] 反応基質：化合物（１）

化合物（１）において、

好ましくは、R^1及びR^2は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していても

よいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基であり、より好ましくは、R^1及びR^2は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基であり、更に好ましくは、R^1及びR^2は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であることができる。

[0033] 化合物（１）において、

R^1及びR^2が、独立して、水素原子、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基であること、又は、

R^1及びR^2が、独立して、水素原子、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であることのいずれであっても好ましい。

[0034] R^1及びR^2がアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である場合、これらに任意に置換する置換基の好適な例は、ハロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、及びこれらの組合せを包含する。

R^1及びR^2がカルボキシル基である場合、これに任意に置換する置換基の好適な例は、ハロ基、アルキル基、及びこれらの組合せを包含する。

[0035] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基は、例えば、置換基

としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルキル基（例：トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基などのパーフルオロアルキル基、パーフルオロ(アルコキシアルキル)基、－ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＯＯＨなどの－(ＣＦ$_2$)$_{p1}$－Ｏ－(ＣＦ$_2$)$_{p2}$－ＣＯＯＨ（式中、ｐ１及びｐ２は、独立して、１以上の整数である））を包含する。

[0036] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、例えば、置換基としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルコキシ基（例：トリフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブトキシ基などのパーフルオロアルコキシ基、パーフルオロ(アルコキシアルコキシ)基、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＯＯＨなどの－Ｏ－(ＣＦ$_2$)$_{p3}$－ＣＯＯＨ（式中、ｐ３は１以上の整数である））を包含する。

[0037] 前記１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基は、例えば、Ｒ^{r}ＯＣＯ－を包含し、その具体例としては、置換基としてアルキル基を有するカルボキシル基（例：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基）が挙げられる。

[0038] また、化合物（１）において、好ましくは、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成することができる。環を形成するのは、通常、記号が二重結合であり、及びｎが２である場合である。

当該環の例は、「シクロアルケニル基」で例示した基に対応するシクロアルケン環、及び「非芳香族複素環基」で例示した基のうち、炭素－炭素二重結合を有する基に対応する非芳香族複素環を包含する。

当該環は、１個以上の置換基を有していてもよい。

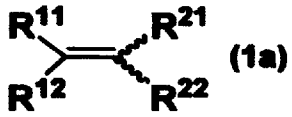
当該置換基の例は、炭化水素基、ハロ基、ニトロ基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルフェナモイル基、Ｒ^{r}Ｏ－、Ｒ^{r}ＣＯ－、Ｒ^{r}ＣＯＯ－、Ｒ^{r}ＳＯ$_2$－、Ｒ^{r}ＯＣＯ－、及びＲ^{r}ＯＳＯ$_2$－（これらの式中、Ｒ^{r}は、前記と同意

義である。）を包含できる。

当該置換基の数は、１個から置換可能な最大個数の範囲内（例：１個、２個、３個、４個、５個、６個）であることができる。

[0039] 化合物（１）の好適な例は、式（１ａ）：

[化4]



(1a)

[式中、

R^{11}、R^{12}、R^{21}、及びR^{22}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基であるか、R^{11}及びR^{12}、又はR^{21}及びR^{22}は、隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、或いはR^{11}及びR^{21}、R^{11}及びR^{22}、R^{12}及びR^{21}、又はR^{12}及びR^{22}は、隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、記号：

[化5]

は、シス配置又はトランス配置を示す。]

で表される化合物、及び式（１ｂ）：

[化6]



(1b)

[式中、

R^{13}及びR^{23}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基である。]

で表される化合物を包含する。

[0040] 化合物（１ａ）の一実施態様において、

好ましくは、R^{11}、R^{12}、及びR^{21}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボ

キシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基であり、且つ、R^{22}は、水素原子である。より好ましくは、R^{11}、R^{12}、及びR^{21}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、且つ、R^{22}は、水素原子である。

[0041] 化合物（１ａ）の他の実施態様において、

好ましくは、R^{11}及びR^{21}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基であり、且つ、R^{12}及びR^{22}は、水素原子であり、より好ましくは、R^{11}及びR^{21}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基であり、且つ、R^{12}及びR^{22}は、水素原子であり、更に好ましくは、R^{11}及びR^{21}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、且つ、R^{12}及びR^{22}は、水素原子である。

当該実施態様において、

R^{11}及びR^{12}が、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコ

キシ基、又は１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基であり、且つ、R^{12}及びR^{22}が、水素原子であること、又はR^{11}及びR^{12}が、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、且つ、R^{12}及びR^{22}が、水素原子であることのいずれであっても好ましい。

[0042] 化合物（１ａ）の別の実施態様において、

好ましくは、R^{11}は、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、且つ、R^{12}、R^{21}、及びR^{22}は、水素原子であり、より好ましくは、R^{11}は、水素原子、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基であり、且つ、R^{12}、R^{21}、及びR^{22}は、水素原子である。

[0043] R^{11}、R^{12}、R^{21}、及びR^{22}における置換基の好適な例は、R^{1}及びR^{2}における置換基と同様である。

[0044] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基は、例えば、置換基としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルキル基（例：トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基などのパーフルオロアルキル基、パーフルオロ(アルコキシアルキル)基、$-CF_2OCF_2CF_2COOH$などの$-(CF_2)_{p1}-O-(CF_2)_{p2}-COOH$（式中、ｐ１及びｐ２は、独立して、１以上の整数である））を包含する。

[0045] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、例えば、置換基としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルコキシ基（例：トリフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブトキシ基などのパーフルオロ

アルコキシ基、パーフルオロ(アルコキシアルコキシ)基、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＯＯＨなどの－Ｏ－(ＣＦ$_2$)$_{p3}$－ＣＯＯＨ（式中、ｐ３は１以上の整数である））を包含する。

[0046] 前記１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基は、例えば、Ｒ^{r}ＯＣＯ－を包含し、その具体例としては、置換基としてアルキル基を有するカルボキシル基（例：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基）が挙げられる。

[0047] また、化合物（１ａ）において、好ましくは、Ｒ^{11}及びＲ^{21}は、隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成しており、且つ、Ｒ^{12}及びＲ^{22}は、水素原子である。

当該環の例は、「シクロアルケニル基」で例示した基に対応するシクロアルケン環（例：シクロヘキセン環などのＣ５－Ｃ７シクロアルケン環）、及び「非芳香族複素環基」で例示した基のうち、炭素－炭素二重結合を有する基に対応する非芳香族複素環を包含する。

当該環は、１個以上の置換基を有していてもよい。

当該置換基の例は、炭化水素基、ハロ基、ニトロ基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルフェナモイル基、Ｒ^{r}Ｏ－、Ｒ^{r}ＣＯ－、Ｒ^{r}ＣＯＯ－、Ｒ^{r}ＳＯ$_2$－、Ｒ^{r}ＯＣＯ－、及びＲ^{r}ＯＳＯ$_2$－（これらの式中、Ｒ^{r}は、前記と同意義である。）を包含できる。

当該置換基の数は、１個から置換可能な最大個数の範囲内（例：１個、２個、３個、４個、５個、６個）であることができる。

[0048] 化合物（１ａ）の具体例は、オレフィン（例：ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン）、アルケノール（例：アリルアルコール、ブテノール、ペンテノール、ヘキセノール、ヘプテノール、オクテノール、ノネノール、デセノール、ウンデセノール、ドデセノール）、アルケン酸（例：アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン

酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸）又はそのエステル（例：メチルエステルなどのアルキルエステル）、フッ化オレフィン（例：フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン）、フルオロアルキルビニルエーテル（例：パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどのパーフルオロアルキルビニルエーテル）、アリールオレフィン（例：スチレン、メチルスチレン、スチルベン、ジフェニルエチレン、トリフェニルエチレン、けい皮酸メチル、けい皮酸エチル、アリルベンゼン）、及びシクロオレフィン（例：シクロヘキセン）を包含する。

[0049] 化合物（１ｂ）において、

好ましくは、R^{13}及びR^{23}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基であり、より好ましくは、R^{13}及びR^{23}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有してもよいアラルキル基であり、更に好ましくは、R^{13}及びR^{23}は、独立して、水素原子、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基である。

[0050] R^{13}及びR^{23}における置換基の好適な例は、R^{1}及びR^{2}における置換基と同様である。

[0051] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基は、例えば、置換基

としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルキル基（例：トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基などのパーフルオロアルキル基、パーフルオロ(アルコキシアルキル)基、－$CF_2OCF_2CF_2COOH$などの－$(CF_2)_{p1}$－O－$(CF_2)_{p2}$－COOH（式中、ｐ１及びｐ２は、独立して、１以上の整数である））を包含する。

[0052] 前記１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、例えば、置換基としてハロ基、アルコキシ基、カルボキシル基、又はこれらの組合せを有するアルコキシ基（例：トリフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブトキシ基などのパーフルオロアルコキシ基、パーフルオロ(アルコキシアルコキシ)基、－OCF_2CF_2COOHなどの－O－$(CF_2)_{p3}$－COOH（式中、ｐ３は１以上の整数である））を包含する。

[0053] 前記１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基は、例えば、R^rOCO－を包含し、その具体例としては、置換基としてアルキル基を有するカルボキシル基（例：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基）が挙げられる。

[0054] フッ素源（Ａ）

フッ素源（Ａ）のうち、フッ化水素は、水溶液（フッ化水素酸）として用いることができる。当該水溶液は、例えば、フッ化水素濃度１０～７０重量％の水溶液であることができる。

[0055] フッ素源（Ａ）のうち、フッ化水素塩の例は、フッ化水素アミン塩、及びフッ化水素アンモニウム塩を包含する。

[0056] フッ化水素アミン塩において、アミンは、鎖状アミン、又は環状アミンであることができる。

鎖状アミンの例は、脂肪族第１級アミン、脂肪族第２級アミン、及び脂肪族第３級アミンを包含する。

脂肪族第１級アミンの例は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミ

ン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等のＣ１－Ｃ６アルキルアミンを包含する。

脂肪族第２級アミンの例は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン等のジＣ１－Ｃ６アルキルアミンを包含する。

脂肪族第３級アミンの例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン等のトリＣ１－Ｃ６アルキルアミンを包含する。

環状アミンの例は、脂肪族環状アミン、及び芳香族環状アミンを包含する。

脂肪族環状アミンの例は、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、モルホリン、Ｎ－メチルピペラジン、Ｎ－メチルピロリジン、５－ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン－５－エン、及び１，４－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを包含する。

芳香族環状アミンの例は、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、及びイミダゾールを包含する。

[0057] フッ化水素アンモニウム塩の例は、フッ化水素アンモニウム（$NH_4F \cdot HF$）、フッ化水素－テトラエチルアンモニウムフルオリド［$Et_4NF \cdot xHF$（ｘ＝１～１０）］、及びフッ化水素－テトラブチルアンモニウムフルオリド［$Bu_4NF \cdot xHF$（ｘ＝１～１０）］を包含する。

[0058] フッ化水素塩の好適な例は、フッ化水素アミン塩を包含し、その更に好適な例は、フッ化水素－トリエチルアミン塩［$Et_3N \cdot xHF$（ｘ＝１～５）］、フッ化水素－ピリジン塩［$Py \cdot xHF$（ｘ＝１～１０）］を包含する。

[0059] フッ素源（Ａ）のうち、フッ化物塩の例は、式：M^1F_{m1}（式中、M^1は、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属であり；及びｍ１は、１又は２である。）で表される化合物を包含する。

[0060] M^1は、

好適に、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、又はＣｓであることができ、
より好適に、Ｎａ、Ｋ、又はＣａであることができ、及び
更に好適に、Ｋであることができる。

[0061] フッ化物塩は、好適には、アルカリ金属フッ化物塩（M^1がアルカリ金属であり、及びｍ１が１である化合物）であることができる。

[0062] フッ素源（Ａ）は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0063] フッ素源（Ａ）の使用量は、例えば、化合物（１）１モルに対して、例えば０．１～１０００モルの範囲内、好ましくは０．２～５００モルの範囲内、より好ましくは０．３～１００モルの範囲内、更に好ましくは０．４～５０モルの範囲内、更により好ましくは０．５～１０モルの範囲内であることができる。

[0064] 反応後の残余分のフッ素源（Ａ）は、トラップして廃棄してもよいが、回収して再使用することが製造コストの観点から好ましい。反応後の残余分のトラップは、例えば、水、又はアルカリ水等で洗浄してもよい。

[0065] ヨウ素源（Ｂ）

ヨウ素源（Ｂ）のうち、ヨウ化物塩の例は、テトラアルキルアンモニウムヨージド、及び式：M^2I_{m2}（当該式中、M^2は、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属であり；及びｍ２は、１又は２である。）で表される化合物を包含する。

[0066] テトラアルキルアンモニウムヨージドの例は、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヨージド、エチルトリメチルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムヨージド等のテトラＣ１－Ｃ６アルキルアンモニウムヨージドを包含する。

[0067] M^2は、
好適に、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、又はＣｓであることができ、
より好適に、Ｎａ、Ｋ、又はＣａであることができ、及び
更に好適に、Ｋであることができる。

[0068] ヨウ素源（Ｂ）は、好適には、ヨウ素、及びアルカリ金属ヨウ化物（M^2がアルカリ金属であり、及びｍ２が１である化合物）から選択される少なくとも一種であることができる。

[0069] ヨウ素源（Ｂ）は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0070] ヨウ素源（Ｂ）の使用量は、例えば、化合物（１）１モルに対して、例えば０．１～１０モルの範囲内、好ましくは０．２～９モルの範囲内、より好ましくは０．３～８モルの範囲内、更に好ましくは０．４～７モルの範囲内、更により好ましくは０．５～６モルの範囲内であることができる。

[0071] 反応後の残余分のヨウ素源（Ｂ）は、トラップして廃棄してもよいが、回収して再使用することが製造コストの観点から好ましい。反応後の残余分のトラップは、例えば、水、又はアルカリ水等で洗浄してもよい。

[0072] 化合物（Ｃ）

化合物（Ｃ）は、特に限定されるものではないが、例えば、

（ｉ）過酸化物、

（ｉｉ）金属酸化物、

（ｉｉｉ）アゾ化合物、

（ｉｖ）スルホニウム塩、及び

（ｖ）ヨードニウム塩

から選択される少なくとも一種であることができる。

[0073] 過酸化物（ｉ）は、無機化酸化物、又は有機化酸化物であることができる。

無機過酸化物の例は、過酸化水素、並びに過ホウ酸、過炭酸、過リン酸、過硫酸、過塩素酸、過マンガン酸、及びこれらの塩（例：アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩）を包含する。なお、前記塩は、水和物であることができる。また、過硫酸塩には、過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物が含まれる。

有機化酸化物の例は、

（ｉ-ａ）式：R^aＣＯＯＯＭ

（式中、

R^aは、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Mは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

（i-b）式：R^bOOM

（式中、

R^bは、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Mは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

（i-c）式：$R^{c1}OOR^{c2}$

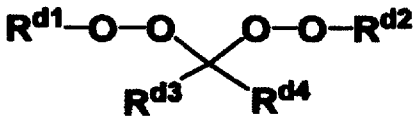
（式中、

R^{c1}及びR^{c2}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、又は$R^{c3}-CO-$であり、R^{c3}は、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基である。）

で表される化合物；及び

（i-d）式：

[化7]



（式中、

R^{d1}～R^{d4}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、R^{d3}及びR^{d4}は、隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい。）で表される化合物を包含する。

[0074] 化合物（i-a）の例は、過ギ酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過プロピオン酸、過安息香酸、及びメタクロロ過安息香酸を包含する。

化合物（i-b）の例は、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド等のアルキルヒドロペルオキシド、及びクメンヒドロペルキシド等のアラルキルヒドロペルオキシドを包含する。 化合物（i-c）の例は、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペル

オキシド等のジアルキルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等のジアラルキルペルオキシド、ジイソブチリルペルオキシド等のジ（アルキルカルボニル）ペルオキシド、及びジベンゾイルペルオキシド等のジ（アリールカルボニル）ペルオキシドを包含する。

化合物（i-d）の例は、２，２－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ブタン等のジ（アルキルペルオキシ）アルカン、及び１，１－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン等のジ（アルキルペルオキシ）シクロアルカンを包含する。

[0075] 金属酸化物（ii）の例は、クロム酸、ニクロム酸、酸化タングステン、酸化ルテニウム、酸化アンチモン、酸化オスミウム、及び三酸化硫黄を包含する。

[0076] アゾ化合物（iii）の例は、アゾニトリル化合物、アゾエステル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物、及びアゾイミダゾリン化合物を包含できる。

アゾニトリル化合物の例は、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリル酸）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、及び１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）を包含する。

アゾエステル化合物の例は、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオン酸メチル）、及び１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボン酸メチル）を包含する。

アゾアミド化合物の例は、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド］、及び２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］を包含する。

アゾアミジン化合物の例は、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミド）、及び２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－

メチルプロピオンアミド］を包含する。

アゾイミダゾリン化合物の例は、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］を包含する。

[0077] スルホニウム塩（iv）の例は、トリアリールスルホニウム塩を包含し、及びその好適な例は、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニル（４－メチルフェニル）スルホニウム塩、ジフェニル（２，４，６－トリメチルフェニル）スルホニウム塩、ジフェニル（４－メトキシフェニル）スルホニウム塩、トリス（４－メチルフェニル）スルホニウム塩、及びジフェニル［４－（フェニルチオ）フェニル］スルホニウム塩を包含する。

[0078] ヨードニウム塩（v）の例は、ビスアリールヨードニウム塩を包含し、及びその好適な例は、ジフェニルヨードニウム塩、ビス（４－tert－ブチルフェニル）ヨードニウム塩、ビス（４－tert－ブチルフェニル）ヨードニウム塩、及びビス［４－アルキル（Ｃ１０～１３）フェニル］ヨードニウム塩を包含する。

[0079] スルホニウム塩（iv）又はヨードニウム塩（v）におけるアニオンは、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ノナフルオロブタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、テトラフルオロボロン酸イオン、テトラキスペンタフルオロフェニルボロン酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、又はヘキサフルオロアンチモン酸イオンであることができる。

[0080] 化合物（Ｃ）の好適な例は、

過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルキシド、過ホウ酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物、過マンガン酸、ニクロム酸、酸化タングステン、酸化ルテニウム、酸化アンチモン、酸化オスミウム、及び三酸化硫黄を包含する。

[0081] 化合物（Ｃ）の更に好適な例は、

過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルキシド、過ホウ酸ナトリウム、過

硫酸カリウム、及び過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物を包含する。

[0082] 化合物（Ｃ）は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0083] 化合物（Ｃ）の使用量は、例えば、化合物（１）１モルに対して、例えば０．１～１０モルの範囲内、好ましくは０．１～８モルの範囲内、更に好ましくは０．１～５モルの範囲内、更により好ましくは０．１～３モルの範囲内であることができる。

[0084] IF_5

前記工程の反応は、IF_5の存在下又は非存在下で実施できるが、IF_5の非存在下で実施することが好ましい。

[0085] 各成分は、工程Ａの反応系に、一度に投入されてもよく、数回に分けて投入されてもよく、又は連続的に投入されてもよい。

[0086] 溶媒

前記工程の反応は、溶媒の存在下又は非存在下で実施できる。

当該溶媒は、非極性溶媒、又は極性溶媒のいずれでもよい。

当該溶媒は、エステル、ケトン、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アミン、含窒素極性有機化合物、ニトリル、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素、フッ素系溶剤、カーボネイト、又はその他の溶媒、或いはこれらの組合せであることができる。

[0087] 前記溶媒としてのエステルの例は、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを包含し、及びその好適な例は、酢酸エチルを包含する。

[0088] 前記溶媒としてのケトンの例は、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メチルヘキサノン、及びアセトフェノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコールを包含し、及びその好適な例は、

アセトンを包含する。

[0089] 前記溶媒としての芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼンを包含し、及びその好適な例は、ベンゼン、及びトルエンを包含する。

[0090] 前記溶媒としてのアルコールの例は、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、及びヘキサントリオールを包含し、及びその好適な例は、メタノール、及びエタノールを包含する。

[0091] 前記溶媒としてのエーテルの例は、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ；別名１－メトキシ－２－プロパノール）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、及びアニソールを包含し、及びその好適な例は、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフランを包含する。

[0092] 前記溶媒としてのアミンの例は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンを包含する。

[0093] 前記溶媒としての含窒素極性有機化合物の例は、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、２－ピロリドン、及び１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを包含し、及びその好適な例は、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセ

トアミド、及びＮ－メチル－２－ピロリドンを包含する。

[0094] 前記溶媒としてのニトリルの例は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル、及びアジポニトリルを包含し、及びその好適な例はアセトニトリルを包含する。

[0095] 前記溶媒としてのハロゲン化炭化水素の例は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、及びクロロトルエンを包含し、及びその好適な例はジクロロメタン、及びクロロホルムを包含する。

[0096] 前記溶媒としての脂肪族炭化水素の例は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、及びミネラルスピリットを包含し、及びその好適な例はシクロヘキサン、ヘプタンを包含する。

[0097] 前記フッ素系溶剤の例は、パーフルオロベンゼン、トリフルオロトルエン、ジトリフルオロベンゼン、トリフルオロエタノールを包含し、及びその好適な例は、パーフルオロベンゼン、及びトリフルオロエタノールを包含する。

[0098] 前記溶媒としてのカーボネイトの例は、テトラリンジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを包含し、及びその好適な例は、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを包含する。

[0099] 前記その他の溶媒の例は、酢酸、ピリジン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、及び水を包含する。

[0100] 溶媒は、好適には、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、ニトリル、及び水から選択される少なくとも一種であることができ、更に好適には、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、及び水から選択される少なくとも一種であることができ、より更に好適には、ハロゲン化炭化水素であることができる。

[0101] 溶媒は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0102] 溶媒の使用量は、例えば、

化合物（１）１質量部に対して、

通常、０～２００質量部の範囲内、

好ましくは、０～１００質量部の範囲内、及び

より好ましくは０～５０質量部の範囲内

であることができる。

[0103] 温度及び時間

前記工程の温度は、

通常、－７８～２００℃の範囲内、

好ましくは、－１０～１００℃の範囲内、

より好ましくは、０～１００℃の範囲内、及び

更に好ましくは、１０～４０℃の範囲内

であることができる。

[0104] 前記工程の時間は、

通常、０．１～７２時間の範囲内

好ましくは、０．５～４８時間の範囲内、及び

より好ましくは、１～３６時間の範囲内

であることができる。

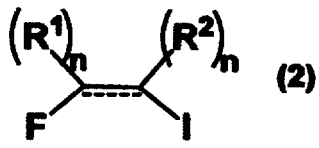
[0105] 生成物：化合物（１）のフッ素及びヨウ素付加体

このようにして化合物（１）のフッ素及びヨウ素付加体を得ることができる。

当該フッ素及びヨウ素付加体は、化合物（１）にフッ素及びヨウ素が１個ずつ付加したものを包含し、化合物（１）が化合物（１ｂ）である場合には、化合物（１ｂ）にフッ素及びヨウ素が２個ずつ付加したものも包含する。

[0106] 化合物（１）にフッ素及びヨウ素が１個ずつ付加したものは、式（２）：

[化8]



(2)

（式中、

R^1、R^2、及びｎは、前記と同意義であり、

記号：

[化9]

は、単結合又は二重結合である。

但し、

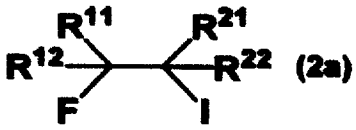
前記記号が二重結合であるとき、ｎは１であり、

前記記号が単結合であるとき、ｎは２である。）

で表すことができる。

[0107] 化合物（２）の好適な例は、式（２ａ）：

[化10]



（式中、

R^{11}、R^{12}、R^{21}、及びR^{22}は、前記と同意義である。）

で表される化合物、及び式（２ｂ）：

[化11]



（式中、

R^{13}及びR^{23}は、前記と同意義であり、

記号：

[化12]

は、シス配置又はトランス配置を示す。）

で表される化合物を包含する。

[0108] 前記のようにして得られた化合物（１）のフッ素及びヨウ素付加体は、所望により、濾過、抽出、溶解、濃縮、析出、脱水、吸着、又はクロマトグラフィー等の慣用の方法、或いはこれらの組合せにより、単離、又は精製することができる。

実施例

[0109] 以下、実施例によって本開示の一実施態様を更に詳細に説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

[0110] ［実施例１］

ヨウ素（1mmol）、ジクロロメタンを加え、そこにＨＦ／Ｐｙ錯体（HF30mmol分）を加えた。その後、過硫酸カリウム（1mmol）、methyl 10-undecenoate(1mmol)を加えて室温で24時間撹拌した。反応後、クエンチ、分液およびシリカゲルカラム精製にて目的物としてmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率70%で得た。

[0111] ［実施例２］

methyl 10-undecenoateをcyclohexeneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として1-fluoro-2-iodocyclohexaneを収率30％で得た。

[0112] ［実施例３］

methyl 10-undecenoateをtrans-stilbeneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として(1-fluoro-2-iodoethane-1,2-diyl)dibenzeneを収率21％で得た。

[0113] ［実施例４］

methyl 10-undecenoateを1-dodeceneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として2-fluoro-1-iodododecaneを収率73％で得た。

[0114] ［実施例５］

methyl 10-undecenoateを1-octeneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として2-fluoro-1-iodooctaneを収率57％で得た。

[0115] ［実施例６］

methyl 10-undecenoateを10-undecen-1-olに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として10-fluoro-11-iodoundecan-1-olを収率13%で得た。

[0116] ［実施例７］

methyl 10-undecenoateをtriphenylethyleneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として1-fluoro-2-iodo-1,1,2-triphenylethaneを収率63%で得た。

[0117] ［実施例８］

methyl 10-undecenoateをethyl cinnamateに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物としてethyl 3-fluoro-2-iodo-3-phenylpropanoateを収率53%で得た。

[0118] ［実施例９］

methyl 10-undecenoateをallylbenzeneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として(2-fluoro-3-iodopropyl)benzeneを収率50%で得た。

[0119] ［実施例１０］

ヨウ素（0.5mmol）、酢酸エチルを加え、そこにＨＦ／Ｐｙ錯体（HF30mmol分）を加えた。その後、過硫酸カリウム（2mmol）、methyl 10-undecenoate(1mmol)を加えて室温で24時間撹拌した。反応後、クエンチ、分液およびシリカゲルカラム精製にて目的物としてmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率9%で得た。

[0120] ［実施例１１］

酢酸エチルをアセトニトリルに変更した以外実施例１０と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率9%で得た。

[0121] ［実施例１２］

酢酸エチルをジエチルエーテルに変更した以外実施例１０と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率11%で得た。

[0122] ［実施例１３］

酢酸エチルをヘキサンに変更した以外実施例１０と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率26%で得た。

[0123] ［実施例１４］

酢酸エチルをトルエンに変更した以外実施例１０と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率4%で得た。

[0124] ［実施例１５］

酢酸エチルをジクロロメタンに変更した以外実施例１０と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率40%で得た。

[0125] ［実施例１６］

過硫酸カリウム(2mmol)をOxone(過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物)(0.5mmol)に変更した以外実施例１５と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率49%で得た。

[0126] ［実施例１７］

過硫酸カリウム(2mmol)をmCPBA(メタクロロ過安息香酸)(0.5mmol)に変更した以外実施例１５と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率47%で得た。

[0127] ［実施例１８］

過硫酸カリウム(2mmol)を$NaBO_3 \cdot 4H_2O$(0.5mmol)に変更した以外実施例１５と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率32%で得た。

[0128] ［実施例１９］

過硫酸カリウム(2mmol)を３０%H_2O_2(1.0mmol)に変更した以外実施例１５と同様の操作を行い、目的物のmethyl 10-fluoro-11-iodoundecanoateを収率48%で得た。

[0129] ［実施例２０］

methyl 10-undecenoateをethene-1,1-diyldibenzeneに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物として(1-fluoro-2-iodoethane-1,1-diyl

)dibenzeneを収率37%で得た。

[0130] ［実施例２１］

methyl 10-undecenoateをoctyl acrylateに変更した以外実施例１と同様の操作を行うことで目的物としてoctyl 3-fluoro-2-iodopropanoateを収率39%で得た。

[0131] ［実施例２２］

ヨウ素（1mmol）、ジクロロエタンを加え、そこにＨＦ／Ｐｙ錯体（HF30mmol分）を加えた。その後、過硫酸ナトリウム（1mmol）、methyl cinnamate（1mmol)を加えて室温で1時間撹拌した。反応後、クエンチ、分液およびシリカゲルカラム精製にて目的物としてethyl 3-fluoro-2-iodo-3-phenylpropanoateを収率75%で得た。

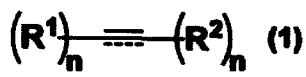
[0132] ［実施例２３］

ヨウ素（1mmol）、ジクロロメタンを加え、そこにＨＦ／Ｐｙ錯体（HF30mmol分）を加えた。その後、過硫酸カリウム（1mmol）、1-dodecyne（1mmol)を加えて室温で24時間撹拌した。反応後、クエンチ、分液およびシリカゲルカラム精製にて目的物として2-fluoro-1-iodododec-1-eneを収率16%および2,2-difluoro-1,1-diiododododecaneを収率26%で得た。

請求の範囲

[請求項1] 式（１）：

[化1]



（式中、

Ｒ[1]及びＲ[2]は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基であるか、或いは

隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよく、

ｎは、１又は２であり、

記号：

[化2]



は、二重結合又は三重結合である。

但し、

前記記号が三重結合であるとき、ｎは１であり、

前記記号が二重結合であるとき、ｎは２であり、

２個のＲ[1]は、互いに同一であっても異なっていてもよく、

２個のＲ[2]は、互いに同一であっても異なっていてもよく、或いは

２個のＲ[1]、又は２個のＲ[2]は、それぞれ隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい。）で表される化合物のフッ素及びヨウ素付加体を製造する方法であって、前記式（１）で表される化合物を、

（Ａ）フッ化水素、フッ化水素塩、及びフッ化物塩から選択される少なくとも一種のフッ素源、

（Ｂ）ヨウ素、及びヨウ化物塩から選択される少なくとも一種のヨウ素源、並びに

（Ｃ）酸化剤、及びラジカル発生剤から選択される少なくとも一種の

化合物

と反応させて、前記二重結合又は三重結合にフッ素及びヨウ素を付加する工程を含む製造方法。

[請求項2] 前記フッ素源が、フッ化水素、フッ化水素アミン塩、及びアルカリ金属フッ化物塩から選択される少なくとも一種である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記フッ素源の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．１～１０００モルの範囲内である、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記ヨウ素源が、ヨウ素、及びアルカリ金属ヨウ化物塩から選択される少なくとも一種である、請求項１～３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記ヨウ素源の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．１～１０モルの範囲内である、請求項１～４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記化合物（Ｃ）が、過酸化物、金属酸化物、アゾ化合物、スルホニウム塩、及びヨードニウム塩から選択される少なくとも一種である、請求項１～５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記化合物（Ｃ）が、過酸化物である、請求項１～６のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記過酸化物が、

過酸化水素；

過ホウ酸、過炭酸、過リン酸、過硫酸、過塩素酸、過マンガン酸、及びこれらの塩；

式：R^aＣＯＯＯＭ

（式中、

R^aは、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Mは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

式：$R^{b}OOM$

（式中、

R^{b}は、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、及び

Mは、水素原子、又は金属原子である。）

で表される化合物；

式：$R^{c1}OOR^{c2}$

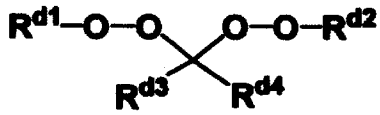
（式中、

R^{c1}及びR^{c2}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、又は$R^{c3}-CO-$であり、R^{c3}は、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基である。）

で表される化合物；及び

式：

[化3]



（式中、

R^{d1}～R^{d4}は、独立して、１個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であり、R^{d3}及びR^{d4}は、隣接する炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい。）で表される化合物から選択される少なくとも一種である、請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記化合物（Ｃ）が、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルキシド、過ホウ酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸水素カリウム－硫酸水素カリウム－硫酸カリウム混合物、過マンガン酸、ニクロム酸、酸化タングステン、酸化ルテニウム、酸化アンチモン、酸化オ

スミウム、及び三酸化硫黄から選択される少なくとも一種である、請求項１～６のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記化合物（Ｃ）の使用量が、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、０．１～１０モルの範囲内である、請求項１～９のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 前記反応が、溶媒の存在下で行われる、請求項１～１０のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項12] 前記溶媒が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、ニトリル、及び水から選択される少なくとも一種である、請求項１１に記載の製造方法。

[請求項13] 前記溶媒が、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、及び水から選択される少なくとも一種である、請求項１１又は１２に記載の製造方法。

[請求項14] 前記反応が、IF_5の非存在下で行われる、請求項１～１３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 前記反応が、室温で１～３６時間の範囲内で行われる、請求項１～１４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項16] R^1及びR^2が、独立して、水素原子、ハロゲン原子、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、１個以上の置換基を有していてもよいカルボキシル基、１個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基であるか、或いはR^1及びR^2が、隣接する２個の炭素原子と一緒になって、環を形成していてもよい、請求項１～１５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基の置換基が、ハロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキ

シ基、及びアルコキシカルボニル基から選択される少なくとも一種であり、前記カルボキシル基の置換基が、ハロ基及びアルキル基から選択される少なくとも一種である、請求項１６に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/018688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07B 39/00(2006.01)i; C07C 17/02(2006.01)i; C07C 19/16(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C07C 22/08(2006.01)i; C07C 23/10(2006.01)i; C07C 29/62(2006.01)i; C07C 31/36(2006.01)i; C07C 67/307(2006.01)i; C07C 69/63(2006.01)i; C07C 69/65(2006.01)i

FI: C07B39/00 Z; C07C1 7/02; C07C19/16; C07C21/18; C07C22/08; C07C23/10; C07C29/62; C07C31/36; C07C67/307; C07C69/63; C07C69/65

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)

C07B39/00; C07C17/00-69/96

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3830857 A (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20.08.1974 (1974-08-20) claims, column 2, lines 19-34, column 2, line 68 to column 3, line 20, examples	1-10, 14-17
A	claims, column 2, lines 19-34, column 2, line 68 to column 3, line 20, examples	11-13
X	JP 52-68109 A (ONODA CEMENT CO., LTD.) 06.06.1977 (1977-06-06) claims, page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 1, examples	1-5, 10, 14, 16-17
A	claims, page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 1, examples	6-9, 11-13, 15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 July 2020 (08.07.2020)	21 July 2020 (21.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/018688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-363110 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18.12.2002 (2002-12-18) claims, paragraphs [0021]-[0025], examples	1-5, 10-13, 15-17
A	claims, paragraphs [0021]-[0025], examples	6-9, 14
X	JP 2002-363111 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18.12.2002 (2002-12-18) claims, paragraphs [0018]-[0021], examples	1-5, 10-13, 15-17
A	claims, paragraphs [0018]-[0021], examples	6-9, 14
X	US 3140320 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 07.07.1964 (1964-07-07) claims, column 3, lines 8-44, examples	1-5, 10, 14-17
A	claims, column 3, lines 8-44, examples	6-9, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/018688

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 3830857 A	20 Aug. 1974	BE 776503 A CA 956975 A DE 2061355 A1 DE 2100140 A1 FR 2118053 A1 GB 1369820 A IT 943852 B NL 7116784 A	
JP 52-68109 A	06 Jun. 1977	(Family: none)	
JP 2002-363110 A	18 Dec. 2002	(Family: none)	
JP 2002-363111 A	18 Dec. 2002	(Family: none)	
US 3140320 A	07 Jul. 1964	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/018688

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07B 39/00(2006.01)i; C07C 17/02(2006.01)i; C07C 19/16(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C07C 22/08(2006.01)i; C07C 23/10(2006.01)i; C07C 29/62(2006.01)i; C07C 31/36(2006.01)i; C07C 67/307(2006.01)i; C07C 69/63(2006.01)i; C07C 69/65(2006.01)i

FI: C07B39/00 Z; C07C17/02; C07C19/16; C07C21/18; C07C22/08; C07C23/10; C07C29/62; C07C31/36; C07C67/307; C07C69/63; C07C69/65

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））

C07B39/00; C07C17/00-69/96

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

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	US 3830857 A (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20.08.1974 (1974-08-20) Claims, 第2欄第19-34行, 第2欄第68行-第3欄第20行, Examples	1-10,14-17
A	Claims, 第2欄第19-34行, 第2欄第68行-第3欄第20行, Examples	11-13
X	JP 52-68109 A (小野田セメント株式会社) 06.06.1977 (1977-06-06) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第4行-第3頁左上欄第1行, 実施例	1-5,10,14,16-17
A	特許請求の範囲, 第2頁右下欄第4行-第3頁左上欄第1行, 実施例	6-9,11-13,15
X	JP 2002-363110 A (ダイキン工業株式会社) 18.12.2002 (2002-12-18) 特許請求の範囲, [0021]-[0025], 実施例	1-5,10-13,15-17
A	特許請求の範囲, [0021]-[0025], 実施例	6-9,14
X	JP 2002-363111 A (ダイキン工業株式会社) 18.12.2002 (2002-12-18) 特許請求の範囲, [0018]-[0021], 実施例	1-5,10-13,15-17
A	特許請求の範囲, [0018]-[0021], 実施例	6-9,14

☑ 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	国際調査報告の発送日
08.07.2020	21.07.2020

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）

山本　昌広 4H 9280

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	US 3140320 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 07.07.1964 (1964-07-07) Claims, 第3欄第8-44行, Examples	1-5,10,14-17
A	Claims, 第3欄第8-44行, Examples	6-9,11-13

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/JP2020/018688

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	3830857	A	20.08.1974	BE	776503	A	
				CA	956975	A	
				DE	2061355	A1	
				DE	2100140	A1	
				FR	2118053	A1	
				GB	1369820	A	
				IT	943852	B	
				NL	7116784	A	
JP	52-68109	A	06.06.1977	（ファミリーなし）			
JP	2002-363110	A	18.12.2002	（ファミリーなし）			
JP	2002-363111	A	18.12.2002	（ファミリーなし）			
US	3140320	A	07.07.1964	（ファミリーなし）			