(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4445865号
(P4445865)
(45)発行日　平成22年4月7日(2010.4.7)　(24)登録日　平成22年1月22日(2010.1.22)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 5/02 (2006.01)　C07F 5/02 A

請求項の数 1　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2004-541653 (P2004-541653)
(86)(22)出願日　平成15年10月1日 (2003.10.1)
(65)公表番号　特表2006-502200 (P2006-502200A)
(43)公表日　平成18年1月19日 (2006.1.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/031349
(87)国際公開番号　WO2004/031197
(87)国際公開日　平成16年4月15日 (2004.4.15)
審査請求日　平成18年9月25日 (2006.9.25)
(31)優先権主張番号　10/264,475
(32)優先日　平成14年10月3日 (2002.10.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　594066006
アルベマール・コーポレーション
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８０１バトンルージュ・フロリダストリート４５１
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(72)発明者　リー，ジヨン・ワイ
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８０８バトンルージユ・ストーンリードライブ１５２４
(72)発明者　マサー，ラジエーブ・エス
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８０９バトンルージユ・フアーンブルツクアベニユー１０６２１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】テトラキス（”Ｆ”－アリール）ホウ酸塩の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩が液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体に入っている溶液またはスラリーからテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸プロトン性アンモニウム、テトラキス（^{F}アリール）ホウ酸オニウムまたはテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸トリアリールメチル［ここで、前記^{F}アリール基は、各々、フッ素含有アリール基であり、これらの各々の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個か或はフッ素原子が少なくとも１個とパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも１個直接結合している］を生じさせる方法であって、
ｉ）　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩を単離することなく前記液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体を少なくとも１種のハロゲン置換炭化水素で置換することで新しいスラリーまたは溶液を生じさせ、そして
ｉｉ）　ｉ）で生じさせた前記新しいスラリーまたは溶液の少なくとも一部を
ａ）　プロトン性アンモニウムカチオンが式［R_3NH］$^{+}$［式中、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基である］で表されるプロトン性アンモニウム塩、
ｂ）　オニウムカチオンが式［ER_n］$^{+}$［式中、Ｅは周期律表の１５－１７族のいずれかの元素であり、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基であり、そしてｎはＥの原子価＋１に相当する］で表されるオニウム塩、および
ｃ）　トリアリールメチルカチオンが中心の炭素原子と結合しているアリール基を３個

有するトリアリールメチル塩、
から選択した塩と一緒に混合することを含んで成る方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はアルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩から有機カチオンのテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
前記有機カチオンがプロトン性アンモニウムカチオンまたはトリアリールメチルカチオンの場合のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩は、メタロセン（ｍｅｔａｌｌｏｃｅｎｅ）触媒を用いた重合で共触媒として用いるに有用である。前記有機カチオンがオニウムカチオンの場合のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩はポリオルガノシロキサンを架橋させる時の開始剤として用いるに有用である。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩は乾燥時に熱に敏感であることを確認した。アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩はまた衝撃にも敏感である。そのような敏感性は、明らかに、そのような化合物の取り扱いおよび処理が潜在的に危険であることを示している。アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩は有機カチオンのテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を生じさせる時に有用な中間体であることから、そのような敏感性の問題を最小限にするか或はなくすことができれば、これは非常に望ましいことである。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
驚くべきことに、溶媒、特にハロゲン置換炭化水素を存在させるとアルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩が示す熱および衝撃両方の敏感性が軽減されることを見いだした。加うるに、アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩からテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸トリアリールメチルを生じさせる時の操作をハロゲン置換炭化水素中で行うと反応時間が有意に短くなることも見いだした。特に、２０グラムのテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムと塩化トリフェニルメチルの反応をジクロロメタン中で行うと同じ反応を同じ規模でヘキサン中で行った場合に要する時間が１０時間以上であるのに比較して反応が２０分以内に完了する。
【０００５】
本発明の１つの態様は、アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩が液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体に入っている溶液またはスラリーからテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸プロトン性アンモニウム、テトラキス（Ｆアリール）ホウ酸オニウムまたはテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸トリアリールメチルを生じさせる方法である。この方法は、前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を単離することなく前記液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体を少なくとも１種のハロゲン置換炭化水素で置換することで新しいスラリーまたは溶液を生じさせることを含んで成る。その新しいスラリーまたは溶液の少なくとも一部をａ）プロトン性アンモニウム塩、ｂ）オニウム塩およびｃ）トリアリールメチル塩から選択した塩と一緒に混合することで、テトラキス（Ｆアリール）ホウ酸プロトン性アンモニウム、テトラキス（Ｆアリール）ホウ酸オニウムまたはテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸トリアリールメチルを生じさせる。前記トリアリールメチルカチオンは中心の炭素原子と結合しているアリール基を３個有する。前記プロトン性アンモニウムカチオンは式［R_3NH］$^+$［式中、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基である］で表され、そして前記オニウムカチオンは式［ER_n］$^+$［式中、Ｅは周期律表の１５－１７族のいずれかの元素

であり、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基であり、そしてｎはＥの原子価＋１に相当する］で表される。周期律表の族の標識では、例えば「Ｃｈｅｍｉｃａｌ　＆　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　Ｎｅｗｓ」、１９８５年2月4日、６９、２６に見られる周期律表を参照のこと。

【０００６】

前記ホウ酸塩アニオンはフッ素含有アリール基を４個有し、これらの各々の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個か或はフッ素原子が少なくとも１個とパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも１個が直接結合している。１個の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個直接結合しているのが好適である。前記^{F}アリール基（これはフッ素原子でもパーフルオロヒドロカルビル基でもない）の芳香環１個または２個以上が有する各位置は水素原子、ヒドロカルビル基、アルコキシ基またはシリル基で置換されている。前記^{F}アリール基は互いに同じまたは異なってもよいが、４個の^{F}アリール基の全部が同じであるのが好適である。

【０００７】

以下の説明および添付請求の範囲から本発明のさらなる態様が明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

液状のエーテル媒体を１種以上の液状ジヒドロカルビルエーテルで構成させ、これにまた１種以上の液状炭化水素、水またはこれらの混合物を含有させることも可能である。液状のヒドロカルビル媒体を１種以上の液状炭化水素で構成させ、これにまた１種以上の液状ジヒドロカルビルエーテル、水またはこれらの混合物を含有させることも可能である。液状のエーテル媒体に入っているアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩は典型的に溶液の形態であるが、液状のヒドロカルビル媒体に入っているアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩は一般にスラリーの形態である。液状のヒドロカルビル媒体に入っているアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩は、これにエーテルおよび／または水が痕跡量で存在していると、しばしば溶液の下部に油層を形成する。

【０００９】

そのようなアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩はテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムもしくはセシウムであってもよい。そのようなアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩のアルカリ金属は好適にはリチウム、カリウムまたはナトリウムであり、そのアルカリ金属は最も好適にはナトリウムまたはカリウムである。そのアルカリ金属としてカリウムが最も好適であり、最も好適なアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩はテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸カリウムである。

【００１０】

本資料の全体に渡って、用語「^{F}アリール基」は、この上に記述したように、１個の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個か、或はフッ素原子が少なくとも１個とパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも１個直接結合しているフッ素含有アリール基を意味すると理解されるであろう。１個の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個直接結合しているのが好適である。前記^{F}アリール基（これはフッ素原子でもパーフルオロヒドロカルビル基でもない）の芳香環１個または２個以上が有する各位置は水素原子、ヒドロカルビル基、アルコキシ基またはシリル基で置換されている。前記^{F}アリール基の芳香環は、これらに限定するものでないが、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナントレンまたはインデンであってもよい。ベンゼンが好適な芳香環部分である。パーフルオロヒドロカルビル基には、アルキルおよびアリールのパーフルオロカーボンが含まれ、適切なパーフルオロヒドロカルビル基は、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ペンタフルオロフェニルおよびヘプタフルオロナフチルなどである。このアリール基のヒドロカルビル基は好適にはC_{1}からC_{18}アルキル基またはC_{6}か

らＣ$_{20}$アリールもしくはアラルキル基である。適切なヒドロカルビル基の例はメチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、デシル、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、ナフチルおよびテトラヒドロナフチルである。アルコキシ基は好適にはＣ$_{1}$からＣ$_{6}$アルキル部分を有する。アルコキシ基のいくつかの例はメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メチルシクロペントキシおよびシクロヘキソキシである。シリル基は好適にはＣ$_{1}$からＣ$_{18}$アルキル基またはＣ$_{6}$からＣ$_{20}$アリールもしくはアラルキル基を有する。適切なシリル基にはトリメチルシリル、トリイソプロピルシリル、ｔ－ブチル（ジメチル）シリル、トリデシルシリルおよびトリフェニルシリルが含まれる。本発明において、ホウ酸塩部分に存在させることができるＦアリール基の例には、３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル、２，４，６－トリス（トリフルオロメチル）フェニル、４－［トリ（イソプロピル）シリル］－テトラフルオロフェニル、４－［ジメチル（ｔ－ブチル）シリル］－テトラフルオロフェニル、４’－（メトキシ）－オクタフルオロビフェニリル、２，３－ビス（ペンタフルオロエチル）－ナフチル、２－（イソプロポキシ）－ヘキサフルオロナフチル、９，１０－ビス（ヘプタフルオロプロピル）－ヘプタフルオロアントリル、９，１０－ビス（ｐ－トリル）－ヘプタフルオロフェナントリルおよび１－（トリフルオロメチル）－テトラフルオロインデニルが含まれる。前記アリール基の環上に存在する置換基の中の多くて２個がヒドロカルビル、パーフルオロヒドロカルビルまたはアルコキシでありそして残りの置換基がフッ素原子であるのが好適である。

【００１１】

置換基の全部がフッ素原子であるＦアリール基を持たせるのが非常に好適である。そのような基の例はペンタフルオロフェニル、４－ノナフルオロビフェニリル、２－ノナフルオロビフェニリル、１－ヘプタフルオロナフチル、２－ヘプタフルオロナフチル、７－ノナフルオロアントリル、９－ノナフルオロフェナントリルおよび類似の基である。最も非常に好適なパーフルオロアリール基はペンタフルオロフェニルであり、従って、最も非常に好適なホウ酸塩はテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩である。

【００１２】

使用可能なハロゲン置換炭化水素には、これらに限定するものでないが、ジクロロメタン、ジブロモメタン、トリクロロメタン、ブロモクロロメタン、ジクロロジフルオロメタン、１，２－ジクロロエタン、１，２－ジブロモエタン、テトラクロロエタン、１－ブロモ－２－クロロエタン、トリクロロエチレン、１－ブロモプロパン、（クロロメチル）シクロプロパン、１－ブロモブタン、１－ブロモ－２－エチルブタン、１，１－ジクロロ－３，３－ジメチルブタン、塩化シクロブチル、塩化ネオペンチル、１－ブロモ－５－クロロペンタン、臭化シクロペンチル、１，６－ジブロモヘキサン、トランス－１，２－ジクロロシクロヘキサン、１－クロロヘプタン、１，８－ジクロロオクタン、および前記のいずれか２種以上の混合物が含まれる。好適なハロゲン置換炭化水素はジクロロメタン、トリクロロメタンおよび１，２－ジクロロエタンであり、ジクロロメタンが最も好適である。

【００１３】

前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を溶かしているか或はスラリー状にしている液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体をハロゲン置換炭化水素に置き換える交換はいろいろな手段で達成可能である。典型的な方法には、デカンテーション、蒸留（乾固させない）による溶媒交換、穏やかな蒸発（乾固させない）および遠心分離が含まれる。例えば、液状のエーテルもしくはヒドロカルビル媒体の大部分をデカンテーションで除去した後にハロゲン置換炭化水素１種または２種以上を添加してもよい。この２種類の媒体が混和しない場合、液状のエーテル媒体もしくは液状のヒドロカルビル媒体のより多くをデカンテーションで除去することができるように、それらを分離させることができる。前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を交換中の如何なる時点でも溶媒から単離しないことが鍵である。一般的には、前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩がハロゲン置換炭化水素に入っているスラリーを生じさせ

る。この交換は、前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩が悪影響を受けない限り、当該ハロゲン置換炭化水素の沸点より低い適切な如何なる温度でも実施可能である。

【００１４】

前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がハロゲン置換炭化水素に入っている新しいスラリーまたは溶液をトリアリールメチル塩、プロトン性アンモニウム塩またはオニウム塩と混合する。

【００１５】

用語「トリアリールメチルカチオン」は、中心の炭素原子と結合しているアリール基を３個有するカルボカチオンを指す。そのトリアリールメチルカチオンのアリール基は炭素原子を６から２０個有し、同一または異なってもよく、かつ置換されていてもよいか或は置換されていなくてもよい。適切なアリール基の例にはフェニル、トリル、キシリル、ナフチルおよび２－エチルナフチルが含まれ、トリルおよびフェニルが好適であり、フェニルが最も好適である。最も好適なトリアリールメチルカチオンはトリフェニルメチルカチオンである。トリアリールメチルカチオンに適切な対イオンはいろいろな無機アニオンであり得、適切な無機アニオンの例には塩化物、臭化物、ヨウ化物、テトラフルオロホウ酸塩またはヘキサフルオロ燐酸塩が含まれる。好適な無機アニオンはハロゲン化物、特に塩化物であり、従って、好適な塩は塩化トリフェニルメチルである。

【００１６】

前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩とトリアリールメチル塩を接触させる場合、前記ハロゲン置換炭化水素である液状媒体を好適には乾燥状態にし（存在する水の量が最小限である意味で）、そして反応を１種以上の不活性ガス、例えば窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどで構成させた不活性雰囲気中で実施するのが好適である。

【００１７】

前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩からテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸のプロトン性アンモニウム塩を生じさせることができる。そのようなアンモニウムカチオンは一般式［R_3NH］$^{+}$［式中、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基である］で表される。Ｒは好適には脂肪族もしくは芳香族ヒドロカルビル基であり、好適なヒドロカルビル基にはメチルおよびフェニルが含まれる。適切なプロトン性アンモニウムカチオンの例には、これらに限定するものでないが、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、シクロヘキシル（ジメチル）アンモニウム、トリ（ｎ－オクチル）アンモニウム、フェニル（ジメチル）アンモニウム、ジフェニル（エチル）アンモニウムおよびトリフェニルアンモニウムカチオンが含まれる。この上でトリアリールメチル塩に関して記述したように、プロトン性アンモニウムカチオンに適切な対イオンはいろいろな無機アニオンであり得る。再び、ハロゲン化物、特に塩化物が好適な無機アニオンであり、従って、好適な塩は一般にプロトン性アンモニウムクロライドである。

【００１８】

そのようなプロトン性アンモニウム塩を前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩と反応させる直前にそれを生じさせてもよく、これを、R_3N［ここで、Ｒは前記プロトン性アンモニウムカチオンで定義した通りである］とプロトン酸を反応させてプロトン性アンモニウムカチオンを生じさせることで達成する。好適なプロトン酸には塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、フルオロホウ酸およびヘキサフルオロ燐酸が含まれ、塩酸が特に好適なプロトン酸である。そのようなプロトン性アンモニウムカチオンを好適には水溶液中で生じさせる。そのようなプロトン性アンモニウム塩とアルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩を混合する場合には水を排除する必要はない。

【００１９】

他の塩（一般にオニウム塩と呼ぶ）を前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩と反応させることで相当するテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸オニウムを生じさせることができる。オニウムカチオンは式［ER_n］$^{+}$［式中、Ｅは周期律表の１５－１７

族のいずれかの元素であり、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基であり、そしてｎはＥの原子価＋１に相当する］で定義される。Ｒは好適には脂肪族もしくは芳香族ヒドロカルビル基である。ｎの例として、Ｅが硫黄（これの原子価は２である）の時のｎは３である。この上にトリアリールメチル塩およびプロトン性アンモニウム塩の両方に関して記述したように、オニウムカチオンに適切な対イオンはいろいろな無機アニオンであり得る。好適な無機アニオンはハロゲン化物、特に塩化物であり、従って、好適な塩は一般に塩化オニウムである。そのようなテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸オニウムを生じさせる時、標準的なカチオン交換方法を用いることができる。適切なオニウム塩の例には、これらに限定するものでないが、塩化ジフェニルヨードニウム、臭化トリス（ｐ－トリル）スルホニウムおよび塩化テトラエチルホスホニウムが含まれる。

【００２０】

前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩と前記トリアリールメチル塩、プロトン性アンモニウム塩またはオニウム塩を一般に室温で一緒に混合する。混合を室温で行うのが好適である、と言うのは、その方がそのような混合物を加熱した時に比べてしばしばテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸トリアリールメチル、プロトン性アンモニウムもしくはオニウムの収率がずっと高いからである。反応過程中に熱がいくらか発生して混合物の温度が高くなる可能性がある。温度が反応生成物の熱分解温度以下であることを条件として、そのような混合物の加熱を行うことも可能である。反応速度をより速くすることが望まれる時には、アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩とトリアリールメチル、プロトン性アンモニウムまたはオニウム塩を接触させている間に加熱を行う方が好適である。この反応を進行させるには一般に反応混合物を撹拌する必要がある。

【００２１】

アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩とプロトン性アンモニウム塩またはオニウム塩を接触させる時間は好適には１５分から８時間であり、２０分から６時間の範囲の時間がより好適である。前記アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩とトリアリールメチル塩を室温で混合する時の接触時間は好適には２０分から２４時間の範囲であり、より好適には１時間から１２時間の範囲である。アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩とトリアリールメチル塩を接触させる時に加熱を行う場合の接触時間は３０分から２０時間の範囲が好適であり、より好適な範囲は１時間から１５時間であり、接触時間を２時間から１２時間の範囲にするのが非常に好適である。

【００２２】

乾燥させた（溶媒を含有しない）アルカリ金属のテトラキス（Ｆアリール）ホウ酸塩を用いて実験を実施した。あらゆる材料に試験を「標準的」条件（落下高＝１００ｃｍ；落下重量＝５ｋｇ）下で受けさせた。テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムを用いた４種類の実験を実施した。試験後の試験セルの中に黒色の煤様炭化物が残存していた。結果を表１に要約する。

【００２３】

【表１】

表１

試行	分解	観察
1	有り	残留物は大部分が変色(灰色／黒色)。煙も火花も観察されない。
2	有り	衝撃時に煙が少量発生。残留物は完全に変色（灰色／黒色)。
3	有り	残留物は完全に変色（灰色／黒色)。煙も火花も観察されない。
4	有り	衝撃時に火花と煙を観察。黒色煤様チャコールが残留。

【００２４】
以下の実施例は説明の目的で示すものであり、本発明の範囲に対して制限を課すことを意図するものでない。
【実施例】
【００２５】
トルエン（０．３５ｇ）を０．７２ｇのＫＢ（C_6F_5）$_4$に添加すると、結果として湿った状態のケーキが生じた。この湿った状態のケーキは撹拌不能であった。その湿った状態のケーキにCH_2Cl_2（２．１ｇ）を添加すると結果として撹拌可能なスラリーが生じた。このスラリーを撹拌しながらこれに塩化トリチル（Ph_3CCl；０．３３ｇ、１２０モル％）をゆっくり添加すると深赤色のPh_3CB（C_6F_5）$_4$が生じた。若干発熱する反応が約１分で完了した。ＫＣｌが副生成物として生じた。このＫＣｌを濾過で集め、その濾過ケーキを２．０ｇのCH_2Cl_2で濯いだ。その結果として生じたPh_3CB（C_6F_5）$_4$溶液の重量は４．５ｇであり、それの濃度は２０重量％であった。CH_2Cl_2を～１．０ｇ蒸発させることで２６重量％のPh_3CB（C_6F_5）$_4$を得た。このPh_3CB（C_6F_5）$_4$／CH_2Cl_2溶液を２５℃で急速撹拌しながらこれにヘキサン（～４．０ｇ）をゆっくり加えた。最初に赤色の油層を観察したが、これは１０分以内に固化してフラスコの壁を覆った。撹拌を２５℃で１時間行うと、前記固体の全部がフラスコの壁から剥がれて微細な黄色のPh_3CB（C_6F_5）$_4$生成物が生じた。この黄色の固体を粗いフリットを用いた濾過で集めた後、ヘキサン（３．０ｇ）で１回濯いだ。パージ乾燥させた（ｐｕｒｇｅ－ｄｒｉｅｄ）Ｂ４固体のＮＭＲ分析（内部標準方法）で純度は９９＋％であることが分かった。収率は少なくとも８９％であった。
【００２６】
本明細書または本明細書の請求の範囲のどこかで化学名または式を用いて反応体および成分を言及する場合、この言及が単数であるか或は複数であるかに拘らず、それらが別の物質［化学名または化学タイプで言及する］（例えば別の反応体または溶媒など）に接触する前にそれらが存在するようにそれらを同定すると理解されるべきである。結果として生じる混合物または溶液または反応媒体中でどんな予備化学変化、変換および／または反応（もしあれば）が起ころうとも問題でない、と言うのは、そのような変化、変換および／または反応は指定反応体および／または成分を本開示に従って要求する条件下で一緒にする結果として自然に起こる事であるからである。従って、反応体および成分を所望化学反応の実施に関連してか或は所望の反応を実施する時に用いるべき混合物を生じさせる時に一緒にすべき材料として識別する。従って、本明細書に示す請求の範囲で物質、成分および／または材料を現在時制（「含んで成る」または「である」）で言及することがあり得るかもしれないが、そのような言及は、本開示に従ってそれを他の１種以上の物質、成分および／または材料に最初に接触、ブレンドまたは混合する直ぐ前の時間にそれが存在していたように当該物質、成分または材料を指すものである。反応を実施する時にインサイチュで如何なる変換（もしあれば）が起ころうとも、それは本請求の範囲に包含させることを意図する変換である。従って、ある物質、成分または材料はそのような接触、ブレンドもしくは混合操作過程中に起こる化学反応または変換を通してそれの元々の同定を失う可能性があることは、そのような操作を本開示に従いかつ化学者の常識および通常の技術を適用して実施するならば、本開示および本請求の範囲の真の意味および実質の正確な理解および評価にとって全く重要でない。
本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。
１．　アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩が液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体に入っている溶液またはスラリーからテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸プロトン性アンモニウム、テトラキス（^{F}アリール）ホウ酸オニウムまたはテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸トリアリールメチル［ここで、前記^{F}アリール基は、各々、フッ素含有アリール基であり、これらの各々の芳香環にフッ素原子が少なくとも２個か或はパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも２個か或はフッ素原子が少なくとも１個とパーフルオロヒドロカルビル基が少なくとも１個直接結合している］を生じさせる方法であ

って、
ｉ）　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩を単離することなく前記液状のエーテル媒体または液状のヒドロカルビル媒体を少なくとも１種のハロゲン置換炭化水素で置換することで新しいスラリーまたは溶液を生じさせ、そして
ｉｉ）　ｉ）で生じさせた前記新しいスラリーまたは溶液の少なくとも一部を
ａ）　プロトン性アンモニウムカチオンが式［R_3NH］$^{+}$［式中、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基である］で表されるプロトン性アンモニウム塩、
ｂ）　オニウムカチオンが式［ER_n］$^{+}$［式中、Ｅは周期律表の１５－１７族のいずれかの元素であり、各Ｒは独立して炭素原子を３０個以下の数で含有するヒドロカルビル基であり、そしてｎはＥの原子価＋１に相当する］で表されるオニウム塩、および
ｃ）　トリアリールメチルカチオンが中心の炭素原子と結合しているアリール基を３個有するトリアリールメチル塩、
から選択した塩と一緒に混合することを含んで成る方法。
２．　前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンである上記１記載の方法。
３．　前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタンである上記２記載の方法。
４．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸ナトリウムもしくはカリウムである上記１記載の方法。
５．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸カリウムである上記４記載の方法。
６．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸ナトリウムもしくはカリウムでありそして前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンである上記１記載の方法。
７．　前記^{F}アリール基の芳香環がフェニル環である上記１記載の方法。
８．　前記アリール基の前記芳香環１個または２個以上が有する全部の位置がフッ素原子で置換されている上記１記載の方法。
９．　前記テトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩である上記８記載の方法。
１０．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムである上記９記載の方法。
１１．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンである上記１記載の方法。
１２．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタンである上記１１記載の方法。
１３．　前記塩がプロトン性アンモニウム塩である上記１記載の方法。
１４．　前記プロトン性アンモニウムカチオンの少なくとも１個のＲ基がフェニル基である上記１３記載の方法。
１５．　前記プロトン性アンモニウムカチオンがフェニル（ジメチル）アンモニウムカチオンである上記１３記載の方法。
１６．　前記プロトン性アンモニウムカチオンがトリ（ｎ－オクチル）アンモニウムカチオンである上記１３記載の方法。
１７．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記塩がプロトン性アンモニウム塩である上記１記載の方法。
１８．　前記プロトン性アンモニウムカチオンの少なくとも１個のＲ基がフェニル基で

ある上記１７記載の方法。
１９．　前記プロトン性アンモニウムカチオンがフェニル（ジメチル）アンモニウムカチオンである上記１７記載の方法。
２０．　前記プロトン性アンモニウムカチオンがトリ（ｎ－オクチル）アンモニウムカチオンである上記１７記載の方法。
２１．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムであり、前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンであり、前記塩がプロトン性アンモニウム塩でありそして前記プロトン性アンモニウムカチオンがフェニル（ジメチル）アンモニウムカチオンである上記１記載の方法。
２２．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムであり、前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンであり、前記塩がプロトン性アンモニウム塩でありそして前記プロトン性アンモニウムカチオンがトリ（ｎ－オクチル）アンモニウムカチオンである上記１記載の方法。
２３．　前記塩がオニウム塩である上記１記載の方法。
２４．　前記オニウムカチオンの少なくとも１個のＲ基がフェニル基である上記２３記載の方法。
２５．　前記オニウムカチオンのＲ基の全部が同じである上記２２記載の方法。
２６．　前記オニウム塩がジフェニルヨードニウム塩である上記２４記載の方法。
２７．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記塩がオニウム塩である上記１記載の方法。
２８．　前記オニウムカチオンの少なくとも１個のＲ基がフェニル基である上記２７記載の方法。
２９．　前記オニウム塩がジフェニルヨードニウム塩である上記２７記載の方法。
３０．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムであり、前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンであり、前記塩がオニウム塩でありそして前記オニウム塩がジフェニルヨードニウム塩である上記１記載の方法。
３１．　前記塩がトリアリールメチル塩である上記１記載の方法。
３２．　前記トリアリールメチルカチオンの少なくとも１個のアリール基がフェニル基である上記３１記載の方法。
３３．　前記トリアリールメチルカチオンがトリフェニルメチルカチオンである上記３２記載の方法。
３４．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記塩がトリアリールメチル塩である上記１記載の方法。
３５．　前記トリアリールメチルカチオンの少なくとも１個のアリール基がフェニル基である上記３４記載の方法。
３６．　前記トリアリールメチルカチオンがトリフェニルメチルカチオンである上記３４記載の方法。
３７．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウムまたはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムであり、前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタン、トリクロロメタンまたは１，２－ジクロロエタンであり、前記塩がトリアリールメチル塩でありそして前記トリアリールメチルカチオンがトリフェニルメチルカチオンである上記１記載の方法。

３８．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウムでありそして前記ハロゲン置換炭化水素がジクロロメタンである上記３７記載の方法。

３９．　前記アルカリ金属のテトラキス（^{F}アリール）ホウ酸塩の少なくとも一部と前記塩を一緒に混合する時が室温である上記１記載の方法。

フロントページの続き

審査官　関　美祝

(56)参考文献　特開平０６－２１１８７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７５４７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１６６８６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１０５８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F　5/02