

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4321687号
(P4321687)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 B 37/16 (2006.01)	C O 8 B 37/16
C O 7 F 1/08 (2006.01)	C O 7 F 1/08
C O 7 F 1/10 (2006.01)	C O 7 F 1/10
C O 7 F 3/02 (2006.01)	C O 7 F 3/02 Z
C O 7 F 3/06 (2006.01)	C O 7 F 3/06

請求項の数 2 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-70625	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成11年3月16日(1999.3.16)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(65) 公開番号	特開2000-264903(P2000-264903A)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成12年9月26日(2000.9.26)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成17年7月6日(2005.7.6)	(72) 発明者	錦戸 條二 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	中嶋 齊 神奈川県横浜市旭区川島町2950-25
		審査官	福井 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シクロデキストリン含有物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シクロデキストリンに下記(1)式で示されるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を加えて得られる、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩分子がシクロデキストリン一個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物質を含む求核性試薬反应用触媒。



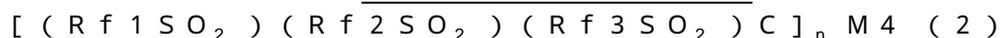
(ここで、Rf1は炭素数1以上8以下のパーフルオロアルキル基を示し、Rf2は炭素数2以上8以下のパーフルオロアルキル基を示す。

M3は垂鉛、カドミウム、ガリウム、鉛、ビスマス、銀、銅、マグネシウムから選ばれる元素を示し、nはM3元素の原子価に等しい整数値を示す。)

10

【請求項2】

シクロデキストリンに下記(2)式で示されるトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの金属塩を加えて得られる、トリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの金属塩分子がシクロデキストリン一個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物質を含む求核性試薬反应用触媒。



(ここで、Rf1およびRf3は、それぞれ、独立に炭素数1以上8以下のパーフルオロアルキル基を示し、Rf2は炭素数2以上8以下のパーフルオロアルキル基を示す。

M4は垂鉛、スズ、ビスマス、イッテルビウム、ランタン、スカンジウム、銅、イットリ

20

ウム、マグネシウム、タリウムから選ばれる元素を示し、 n は M 4 元素の原子価に等しい整数値を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ルイス酸を含有する新規なシクロデキストリン含有物質およびそれを含むルイス酸触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

シクロデキストリンは種々の無機化合物および有機化合物と相互作用をすることが知られている。この相互作用によりシクロデキストリンおよび上記無機化合物、有機化合物の性質が変化を受け、これを利用した応用研究が食品、医薬品、化粧品の分野のみならず衣、食、住の分野でも進められている。

【0003】

一方、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩あるいはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩はルイス酸性を示す。しかしながら、該金属塩は水、有機溶媒中では溶解あるいは一部溶解したり、オイル状あるいはゲル状になったり、また吸湿性があったりすることから、ルイス酸触媒として使用する際に反応系からの分離、再使用に困難が伴い、工業的実用性の面で問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、取り扱いが容易で、水、有機溶媒との分離が簡便で、かつ再使用が可能な、環境にやさしいルイス酸を含む固体シクロデキストリン含有物質、およびそれを含む酸触媒を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、取り扱いが容易な固体ルイス酸触媒を得るべく、鋭意検討した結果、新規な、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩あるいはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩のシクロデキストリン含有物質を見だし、さらに、該シクロデキストリン含有物質は有効な固体酸触媒となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、

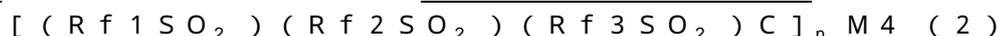
1. シクロデキストリンに下記(1)式で示されるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を加えて得られる、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩分子がシクロデキストリン一個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物質を含む求核性試薬反応用触媒。



(ここで、 $Rf1$ は炭素数1以上8以下のパーフルオロアルキル基を示し、 $Rf2$ は炭素数2以上8以下のパーフルオロアルキル基を示す。

$M3$ は亜鉛、カドミウム、ガリウム、鉛、ビスマス、銀、銅、マグネシウムから選ばれる元素を示し、 n は $M3$ 元素の原子価に等しい整数値を示す。)

2. シクロデキストリンに下記(2)式で示されるトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの金属塩を加えて得られる、トリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの金属塩分子がシクロデキストリン一個に対して0.001~3個の割合で含まれることを特徴とするシクロデキストリン含有物質を含む求核性試薬反応用触媒。



(ここで、 $Rf1$ および $Rf3$ は、それぞれ、独立に炭素数1以上8以下のパーフルオロアルキル基を示し、 $Rf2$ は炭素数2以上8以下のパーフルオロアルキル基を示す。

$M4$ は亜鉛、スズ、ビスマス、イッテルビウム、ランタン、スカンジウム、銅、イットリ

10

20

30

40

50

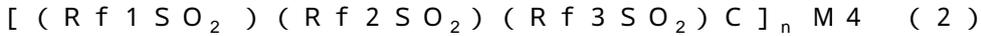
ウム、マグネシウム、タリウムから選ばれる元素を示し、 n は M 4 元素の原子価に等しい整数値を示す。))

である。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩およびトリスパーフルオロスルホニルメチド金属塩は、それぞれ下記(1)式および(2)式で示されるものである。



式中、 $Rf1$ および $Rf3$ は、炭素数 1 以上のパーフルオロアルキル基を示すが、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基である。例えば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、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基などを挙げるができる。 $Rf2$ は、炭素数 2 以上のパーフルオロアルキル基を示すが、好ましくは炭素数 2 ~ 20 のパーフルオロアルキル基である。例えばペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基などを挙げるができる。

【0008】

また、 $M3$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類を除く遷移金属、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルルから選ばれる元素を示し、 n は $M3$ 元素の原子価に等しい整数値を示す。

$M4$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類を含む遷移金属、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルルから選ばれる元素を示し、 n は $M4$ 元素の原子価に等しい整数値を示す。

【0009】

本発明で用いられるシクロデキストリンとしては、 α 、 β 、 γ - シクロデキストリンおよび δ 、 ϵ - シクロデキストリン誘導体である。該シクロデキストリン誘導体はグリコシル、マルチシル、ガラクトシル、マンノシル基の結合した分岐シクロデキストリンやメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基等を化学結合したシクロデキストリン誘導体、さらにはシクロデキストリンの水酸基を架橋した、例えばエピクルヒドリンとのコオリゴマー、コポリマーが挙げられる。その他には、シリカゲル等にスペーサーを介してシクロデキストリンを化学結合した誘導体を用いることもできる。

【0010】

本発明のシクロデキストリン含有物質は、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩分子およびトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩分子がシクロデキストリン 1 個に対して 0.001 ~ 3 個の割合で含むものであり、好ましくは 0.01 ~ 2 個、さらに好ましくは 0.02 ~ 1 個含むものである。

【0011】

本発明のシクロデキストリン含有物質の製造方法としては、例えば、シクロデキストリンの水溶液にビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩を添加するか、水溶性有機溶媒に溶解した該金属塩の溶液を、シクロデキストリンの水溶液に添加し、室温下、攪拌しながら沈殿してくる固体を取得し、水もしくは有機溶媒で洗滌後、加熱真空乾燥することにより得ることができる。

【0012】

また、別法としては、シクロデキストリンに少量の水を加え、ペースト状として、これにビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキル

10

20

30

40

50

スルホニルメチド金属塩を加えて、充分攪拌し、加熱真空乾燥することにより得ることもできる。水不溶性のシクロデキストリン誘導体の場合は、シクロデキストリン誘導体の水懸濁液にビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩を添加して十分に攪拌し、その後濾取し、水で洗滌した後、加熱真空乾燥することにより得ることができる。

【0013】

このようにして得られたシクロデキストリン含有物質は、吸湿性もなく、水や、低極性有機溶媒には難溶性の取り扱い易い固体である。従って、該固体シクロデキストリン含有物質をルイス酸触媒として使用する際、反応系からの分離、再使用が容易となる。

該シクロデキストリン含有物質は、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド希土類塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩とシクロデキストリンとの相互作用が認められる場合が多い。

10

【0014】

本発明の、ルイス酸であるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩を含むシクロデキストリン含有物質は、求核性試薬反応の触媒として利用が可能である。ここで求核性試薬とは、シクロデキストリン含有物質の陽イオン元素と親和性を有し、配位を形成するものであればよく、例えば酸素、窒素等の元素を有する化合物である。具体的にはケトン、アルデヒド、ニトリル、ケテン、酸無水物、エステル、ラクトン、エーテル、アルコール、フェノール、カルボン酸、ニトロ化合物等の化合物群である。その他、陽イオン元素と親和性があり、配位

20

【0015】

本発明のシクロデキストリン含有物質を触媒として使用する際には、通常の固体触媒を用いる形態を液相反応、気相反応のいずれにおいても適宜選択して使用できる。

液相の場合の反応媒体としては、汎用される有機溶媒あるいは水との混合溶媒が用いられる。好ましくは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、フッ素あるいはハロゲン元素で置換された脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が用いられる。

30

【0016】

触媒の添加量は、反応基質に対してシクロデキストリン含有物質中のビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩として0.0001倍mol~10倍molを使用することができる。好ましくは0.01倍mol~5倍molである。本発明の触媒の使用温度は200以下が多用され、好ましくは-80~170である。

【0017】

反応時間は、シクロデキストリン含有物質の添加量および該含有物のビスパーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩もしくはトリスパーフルオロアルキルスルホニルメチド金属塩の含有量さらには反応温度等により異なるが、数分から72時間が好ましく用いられる。

40

液相反応の場合、反応媒体となる有機溶媒は、シクロデキストリン含有物質に対して重量比で1以上が好ましく、さらに好ましくは2~1000倍である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例における¹H-NMRは日本電子社製JNN-EX400型核磁気共鳴測定装置を、赤外吸収スペクトルはパーキンエルマ社製1600型赤外分光光度計を用いて測定した。プラズマ発光分析装置はサーモザーレルアッシュ社製IRIS-APを用いて測定した

50

。【0019】

【実施例1】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 95 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]亜鉛塩 0.8 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこない、白色固体 1.2 g を得た。

【0020】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水中 80 で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、- シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。プラズマ発光分析による亜鉛の含量は 1.8 重量%であった。

10

【0021】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]亜鉛塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 63% であった。

20

【0022】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、 1 mmHg 以下で 60 にて加熱真空乾燥した白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 64% であった。以上のごとく再使用が可能であった。

【0023】

30

【実施例2】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 110 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]銀塩 0.6 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80、3 時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥をおこない、白色固体 1.5 g を得た。この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2932 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水中 80 で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、- シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.00 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。プラズマ発光分析による銀の含量は 3.7 重量%であった。

40

【0024】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]銀塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.4 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 42% であった。

【0025】

【実施例3】

50

- シクロデキストリン 1.5 g を水 90 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] 鉛塩 0.9 g を加え、室温下 3 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 1.8 g を得た。

【0026】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 α -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水中 80 で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 α -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.02 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。プラズマ発光分析による鉛の含量は 5.0 重量%であった。トリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] 鉛塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は 68% であった。

10

【0027】

【実施例 4】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 100 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] 銅塩 0.8 g を加え、室温下 3 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 1.7 g を得た。

20

【0028】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 α -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水中 80 で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 α -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.02 ppm にピークが出現した (TMS 基準)。プラズマ発光分析による鉛の含量は 1.6 重量%であった。

【0029】

トリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニルイミド) 銅塩] のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は 70% であった。

30

【0030】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60 において加熱真空乾燥した白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は 69% であった。以上のごとく再使用は可能であった。

40

【0031】

【実施例 5】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 120 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) イミド] マグネシウム塩 0.8 g を加え、室温下 3 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、80、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥を行ない、白色固体 1.7 g を得

50

た。

【0032】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは、 β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1028 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80°C で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.02 ppm にピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるマグネシウムの含量は $0.6\text{ 重量}\%$ であった。

【0033】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]マグネシウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.6 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0°C において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は 40% であった。

【0034】

【実施例6】

β -シクロデキストリン 1.5 g を水 90 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]ビスマス塩 2.1 g を加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 10 ml で洗滌後、 80°C 、3時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥を行なった。白色固体 2.5 g を得た。

【0035】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収が消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1029 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80°C で $^1\text{HNMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.02 ppm にピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるビスマスの含量は $2.9\text{ 重量}\%$ であった。

【0036】

上記方法で合成したトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]ビスマス塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 1.1 g をベンズアルデヒド $510\text{ }\mu\text{l}$ 、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0°C において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は 51% であった。

【0037】

【実施例7】

β -シクロデキストリン 1.5 g を水 100 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]カドミウム塩 1.4 g を加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、 80°C 、3時間、 1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.1 g を得た。

【0038】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは β -シクロデキストリン由来の 2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした 2934 cm^{-1} および 1029 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中 80°C で $^1\text{HNMR}$ を測定した結果、 β -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する 4.93 ppm のピークは消失し、低磁場シフトした 5.03 ppm にピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるカドミウムの含量は $2.1\text{ 重量}\%$ であった。

10

20

30

40

50

【0039】

上記方法で合成されたトリス〔ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド〕カドミウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体0.8gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は70%であった。

【0040】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン5mlで洗滌し、1mmHg以下で60にて加熱真空乾燥した白色固体0.8gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は69%であった。以上のごとく再使用は可能であった。

10

【0041】

【実施例8】

-シクロデキストリン1.5gを水100mlに室温下溶解する。この溶液にトリス〔ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド〕ガリウム塩2.0gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこない、白色固体2.5gを得た。

20

【0042】

プラズマ発光分析によるガリウムの含量は1.0重量%であった。上記方法で合成したトリス〔ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)イミド〕ガリウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.0gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は47%であった。

30

【0043】

【実施例9】

-シクロデキストリン1.5gを水140mlに室温下溶解する。この溶液にトリス〔トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド〕イッテリビウム塩3.0gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成する。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体3.6gを得た。

【0044】

この白色固体の赤外吸収スペクトルは -シクロデキストリン由来の2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした2939 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中80で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、 -シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する4.93ppmのピークは消失し、低磁場シフトした5.04ppmにピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるイッテリビウムの含量は2.2重量%であった。

40

【0045】

【実施例10】

実施例9で合成されたトリス〔トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド〕イッテリビウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.1gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成

50

物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は89%であった。反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン5mlで洗滌し、1mmHg以下で60にて加熱真空乾燥した白色固体1.1gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は87%であった。以上のごとく再使用は可能であった。

【0046】

【実施例11】

実施例9で合成されたトリス[トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.1g、N - ベンジリデンアニン920mg、メチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール1000mgを塩化メチレン10mlに添加し、室温下、懸濁状態にて3時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析し、3 - アニリノ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は73%であった。

【0047】

【実施例12】

- シクロデキストリン1.5gを水120mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[トリス(パーフルオロブタンシルホニル)メチド]ランタン塩1.8gを加え、室温下3時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.3gを得た。この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした2939 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中80で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、 - シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する4.93ppmのピークは消失し、低磁場シフトした5.04ppmにピークが出現した(TMS基準)。

【0048】

プラズマ発光分析によるランタンの含量は2.6重量%であった。上記方法で合成されたトリス[トリス(パーフルオロブタンシルホニル)メチド]ランタン塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.5gと安息香酸無水物1330mg、エタノール500 μ lをトルエン40mlに添加し、室温下、懸濁状態にて17時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は94%であった。反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後トルエン10mlで洗滌し、1mmHg以下で60にて加熱真空乾燥した白色固体1.5gを安息香酸無水物1330mg、エタノール500 μ lをトルエン40mlに添加し、室温下、懸濁状態にて17時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は94%であった。以上のごとく再使用は可能であった。

【0049】

【実施例13】

- シクロデキストリン1.5gを水160mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[トリス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]スカンジウム塩2.9gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体3.3gを得た。

【0050】

プラズマ発光分析によるスカンジウムの含量は0.6重量%であった。上記方法で合成されたトリス[ビス(パーフルオロオクタンシルホニル)メチド]スカンジウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.1gと安息香酸無水物1330mg、エタノール500 μ lをトルエン20mlに添加し、室温下、懸濁状態にて12時間攪拌反応さ

10

20

30

40

50

せた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は96%であった。

【0051】

【実施例14】

- シクロデキストリン1.5gを水110mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]イッテルビウム塩1.6gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80℃、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体1.9gを得た。この白色固体の赤外吸収スペクトルは - シクロデキストリン由来の2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした2939 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中80℃で $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、 - シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する4.93ppmのピークは消失し、低磁場シフトした5.04ppmにピークが出現した(TMS基準)。プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は3.2重量%であった。上記方法で合成したトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]イッテルビウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体1.2g、メチルビニルケトン620 μl 、2,3-ジメチルブタジエン560 μl を塩化メチレン20mlに添加し、室温下、懸濁状態にて15時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は86%であった。

10

【0052】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン5mlで洗滌、真空乾燥した白色固体1.2gとメチルビニルケトン620 μl 、2,3-ジメチルブタジエン560 μl を塩化メチレン20mlに添加し、室温下、懸濁状態にて20時間攪拌反応させた。反応生成物である5-アセチル-2,3-ジメチル-シクロヘキサ-2-エンの収率は88%であった。以上のごとく再使用は可能であった。

20

【0053】

【実施例15】

- シクロデキストリン1.7gを水40mlに室温下溶解した。この溶液にトリス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]亜鉛塩1.2gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80℃、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.0gを得た。

30

【0054】

プラズマ発光分析による亜鉛の含量は1.6重量%であった。上記方法で合成したトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]亜鉛塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体0.6gをベンズアルデヒド510 μl 、メチルトリメチルシリルケトンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0℃において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は66%であった。

【0055】

【実施例16】

- シクロデキストリンのエピクロルヒドリン共重合体(アルドリッチ社製)750mgを水50ml中に添加し、トリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]イッテルビウム塩3.0gを加え、15時間攪拌した。濾過により不溶物を取得し、60℃、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。その結果、3.2gの固体が得られた。

プラズマ発光分析によるイッテルビウムの含量は4.8重量%であった。

【0056】

上記方法で合成されたトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物質である固体

40

50

0.7 g と安息香酸無水物 1330 mg, エタノール 500 μ l を塩化メチレン 15 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 9 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、安息香酸エチルの収率は 87% であった。

【0057】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60 $^{\circ}$ C にて加熱真空乾燥した固体 0.7 g と安息香酸無水物 1330 mg, エタノール 500 μ l を塩化メチレン 15 ml に添加し、室温下、懸濁状態にて 9 時間攪拌反応させた。反応生成物である安息香酸エチルの収率は 85% であった。以上のごとく再使用は可能であった。

【0058】

【実施例 17】

実施例 16 で合成されたトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物質である固体 0.5 g をベンズアルデヒド 510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 $^{\circ}$ C において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 87% であった。

【0059】

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後塩化メチレン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60 $^{\circ}$ C にて加熱真空乾燥した固体 0.5 g をベンズアルデヒド 510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2, 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 87% であった。全く同様の操作で 3 回目、4 回目の反応を繰り返しおこなった結果、3 - トリメチルシリルオキシ - 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は各々 87%、86% であった。以上のごとく再使用は可能であった。

【0060】

【実施例 18】

実施例 16 において合成されたトリス [ビス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] イッテルビウム塩のシクロデキストリンとエピクロルヒドリン共重合体との含有物質である固体 0.6 g、メチルビニルケトン 620 μ l、2, 3 - ジメチルブタジエン 560 μ l をジクロロエタン 10 ml に添加し、懸濁状態にて 40 $^{\circ}$ C、9 時間攪拌反応させた。

【0061】

反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、5 - アセチル - 2, 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 88% であった。

反応終了後の反応液から固体を濾過により取得した。その後ジクロロエタン 5 ml で洗滌し、1 mmHg 以下で 60 $^{\circ}$ C にて加熱真空乾燥した固体 0.6 g とメチルビニルケトン 620 μ l、2, 3 - ジメチルブタジエン 560 μ l をジクロロエタン 10 ml に添加し、懸濁状態にて 40 $^{\circ}$ C、9 時間攪拌反応させた。反応生成物である 5 - アセチル - 2, 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は 90% であった。全く同様の操作で 3 回目、4 回目、5 回目の反応を繰り返しおこなった結果、5 - アセチル - 2, 3 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エンの収率は各々 91%、90%、92% であった。以上のごとく再使用は可能であった。

【0062】

【実施例 19】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 90 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [トリス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] 銅塩 1.2 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.0 g を得た。

【0063】

10

20

30

40

50

プラズマ発光分析による銅の含量は1.6重量%であった。上記方法で合成したトリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕銅塩0.6gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は73%であった。

【0064】

【実施例20】

- シクロデキストリン1.5gを水100mlに室温下溶解した。この溶液にトリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕ビスマス塩1.8gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.5gを得た。

10

【0065】

プラズマ発光分析によるビスマスの含量は3.9重量%であった。上記方法で合成したトリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕ビスマス塩0.8gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は57%であった。

20

【0066】

【実施例21】

- シクロデキストリン1.5gを水100mlに室温下溶解した。この溶液にトリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕イットリウム塩1.8gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.4gを得た。この白色固体の赤外吸収スペクトルは-シクロデキストリン由来の2929 cm^{-1} の吸収は消失し、高波数にシフトした2939 cm^{-1} の特性吸収が見られた。さらに重水素中80 $^{\circ}$ Cで ^1H NMRを測定した結果、-シクロデキストリンのアノメリック H_1 に対応する4.93ppmのピークは消失し、低磁場シフトした5.03ppmにピークが出現した(TMS基準)。

30

【0067】

プラズマ発光分析によるイットリウムの含量は1.7重量%であった。トリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕イットリウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体0.8gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール920mgを含む塩化メチレン10ml溶液に0において添加し、室温下懸濁状態にて1時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3-トリメチルシリルオキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロピオン酸メチルの収率は74%であった。

【0068】

40

【実施例22】

- シクロデキストリン1.5gを水85mlに室温下溶解した。この溶液にトリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕マグネシウム塩1.2gを加え、室温下15時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水20mlで洗滌後、80 $^{\circ}$ C、3時間、1mmHg以下で真空乾燥をおこなった。白色固体2.0gを得た。

【0069】

プラズマ発光分析によるマグネシウムの含量は0.6重量%であった。トリス〔トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド〕マグネシウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体0.6gをベンズアルデヒド510 μ l、メチルトリメチルシリルケテン

50

アセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ

- 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 48 % であった。

【0070】

【実施例 23】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 85 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [トリス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] スズ塩 2.3 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、80 、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.7 g を得た

10

【0071】

プラズマ発光分析によるスズの含量は 1.8 重量% であったトリス [トリス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] スズ塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 1.0 g をベンズアルデヒド 510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 70 % であった。

【0072】

【実施例 24】

- シクロデキストリン 1.5 g を水 95 ml に室温下溶解した。この溶液にトリス [トリス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] タリウム塩 1.8 g を加え、室温下 15 時間攪拌すると白色の沈殿が生成した。この白色沈殿を濾過により取得し、水 20 ml で洗滌後、80 、3 時間、1 mmHg 以下で真空乾燥をおこなった。白色固体 2.4 g を得た。

20

【0073】

プラズマ発光分析によるタリウムの含量は 3.8 重量% であった。トリス [トリス (パーフルオロブタンスルホニル) メチド] タリウム塩のシクロデキストリン含有物質である白色固体 0.8 g をベンズアルデヒド 510 μ l、メチルトリメチルシリルケテンアセタール 920 mg を含む塩化メチレン 10 ml 溶液に 0 において添加し、室温下懸濁状態にて 1 時間攪拌反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーにて分析し、3 - トリメチルシリルオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - フェニルプロピオン酸メチルの収率は 52 % であった。

30

【0074】

【発明の効果】

本発明のルイス酸を含むシクロデキストリン含有物は、取り扱いが容易で、水、有機溶媒との分離が簡便で、かつ再使用が可能な環境にやさしいものである。特に、該シクロデキストリン含有物は、求核性試薬の反応触媒としての反応活性に優れたものであり、しかも該反応系からの回収、再使用が容易であり、産業上、大いに有用である。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 7 F</i>	<i>3/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>3/08</i>	
<i>C 0 7 F</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>5/00</i>	H
<i>C 0 7 F</i>	<i>7/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>7/24</i>	
<i>C 0 7 F</i>	<i>9/94</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>9/94</i>	
<i>B 0 1 J</i>	<i>31/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>31/02</i>	<i>1 0 3 Z</i>

(56)参考文献 特許第4047976(JP, B2)
 特開平09-173856(JP, A)
 特開平10-230166(JP, A)
 特開2001-213836(JP, A)
 特開平03-066665(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C08B 1/00-37/18
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)