

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-24216

(P2010-24216A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

|                                 |                     |             |
|---------------------------------|---------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                    | F 1                 | テーマコード (参考) |
| <b>C O 7 D 317/36</b> (2006.01) | C O 7 D 317/36      | 5 H O 2 9   |
| H O 1 M 10/0567 (2010.01)       | H O 1 M 10/00 1 1 2 |             |
| H O 1 M 10/0569 (2010.01)       | H O 1 M 10/00 1 1 4 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

|           |                              |          |                   |
|-----------|------------------------------|----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-191351 (P2008-191351) | (71) 出願人 | 000157119         |
| (22) 出願日  | 平成20年7月24日 (2008.7.24)       |          | 関東電化工業株式会社        |
|           |                              |          | 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100140109         |
|           |                              |          | 弁理士 小野 新次郎        |
|           |                              | (74) 代理人 | 100089705         |
|           |                              |          | 弁理士 社本 一夫         |
|           |                              | (74) 代理人 | 100075270         |
|           |                              |          | 弁理士 小林 泰          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100080137         |
|           |                              |          | 弁理士 千葉 昭男         |
|           |                              | (74) 代理人 | 100096013         |
|           |                              |          | 弁理士 富田 博行         |
|           |                              | (74) 代理人 | 100120754         |
|           |                              |          | 弁理士 松田 豊治         |

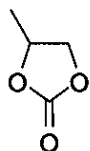
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解フッ素化による4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンの製造方法

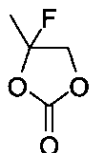
## (57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の電解液溶媒及び添加剤や、機能性材料中間体、医薬品用中間体及び有機溶剤等に使用が期待される4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンの製造方法を提供することにある。

【解決手段】下記[化1]に示す4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンを電解フッ素化し、下記[化2]に示す4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンを得ること特徴とする4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンの製造方法。



[化1]



[化2]

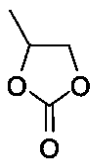
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記[化 1]に示す4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン

## 【化 1】

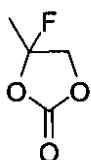


[化1]

を電解フッ素化し、下記[化2]に示す4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを得ること特徴とする4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの製造方法。

10

## 【化 2】



[化2]

## 【請求項 2】

KF-nHF (nは8~20)を電解液とし、温度-40~0 で[化 1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

20

## 【請求項 3】

KF-nHF (nは8~20)を電解液とし、陽極に炭素電極を用い、-40~0 で[化1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

KF-nHF (nは8~20)を電解液とし、陽極にグラッシーカーボン電極を用い、-40~0 で[化1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の電解液溶媒及び添加剤や、機能性材料中間体、医薬品用中間体及び有機溶剤等に使用が期待される4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池の電解液は、一般には電解質と有機溶媒から構成されており、有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートに代表される環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートに代表される鎖状炭酸エステル、または、γ-ブチロラクトン等や、これらの混合物から構成される場合が多い。しかしながら、こうした有機溶媒は、その使用温度範囲、粘度、電気化学的な安定性等に問題がある。そこで、このような問題を解決する手段として、上述の有機化合物にフッ素を導入してそれらの問題の改善を試みる検討が行われており、環状炭酸エステルとしては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（特許文献1、2）、4-フルオロ-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-5-フルオロ-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン（特許文献3）、4-（フルオロメチル）-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-（ジフルオロメチル）-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-（ジフルオロメチル）-5-（トリフルオロメチル）-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-（フルオロメチル）-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-（フルオロメチル

40

50

)-5,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-(1-フルオロエチル))-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-(1-フルオロプロピル)-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-(1-フルオロブチル)-1,3-ジオキサラン-2-オン(特許文献4)、4-(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキサラン-2-オン(特許文献5~8)、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(特許文献9)が、鎖状炭酸エステルとしては、フルオロメチル-メチルカーボネート(特許文献10)、ビス(フルオロメチル)カーボネート(特許文献10,11)、1-フルオロエチル-エチルカーボネート(特許文献11)、 $\gamma$ -フルオロ- $\gamma$ -ブチロラクトン(特許文献12)などがこれまでに報告されている。

#### 【0003】

一方、化合物にフッ素原子を導入する方法としては、上記のようにハロゲン交換反応、フッ素ガスを用いた直接フッ素化反応、及び電解フッ素化反応等による方法が知られている。

10

#### 【0004】

第一のハロゲン交換反応では、たとえば4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンを得るにあたって、相当する塩素化体をフッ化カリウムでフッ素化する方法(特許文献2)が報告されているが、一般に高い反応温度や、長い反応時間を要する場合が多い。

#### 【0005】

第二のフッ素ガスを用いた直接フッ素化反応の場合では、一般的に、部分的にフッ素化された化合物を選択性よく得ることは困難であり、ある種の環状炭酸エステル、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(特許文献13、14)、トランス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(特許文献15)などが、フッ素ガスとエチレンカーボネート(または、1,3-ジオキサラン-2-オンという)との反応により得られたことが報告されているのみである。一方、 $\gamma$ -ブチロラクトンをフッ素ガスによりフッ素化した場合、目的生成物の選択性は非常に低く、 $\gamma$ -フルオロ- $\gamma$ -ブチロラクトン以外に数種類のモノフッ素化体を得られ、それら混合物からの精製は非常に困難であるという問題がある(非特許文献1、特許文献16)。また、ジメチルカーボネートをフッ素ガスでフッ素化した場合、フルオロメチル-メチルカーボネートの他に、ビス(フルオロメチル)カーボネート、フルオロメチル-ジフルオロメチルカーボネート等が副生してくるために、精製が困難である(特許文献17)。

20

#### 【0006】

そして、第三の電解フッ素化法は、有機化合物にフッ素を導入するための有効な手段の一つと考えられ、使用されている。

30

電解フッ素化法は、代表的な例として、(1)電解液として無水フッ化水素を用い、陽極にニッケルを用い、有機化合物を電解することによりフッ素化する方法(一般的にシモンズ法と呼ばれている)、(2)電解液として三級アミンのフッ化水素塩、またはフッ化四級アンモニウムのフッ化水素塩を電解液に用い、陽極に白金を使用して、有機化合物をフッ素化する方法が知られている。

#### 【0007】

しかしながら、前者(1)の方法は、主にペルフルオロ化合物が得られ、モノフルオロ化体を得ることは、一般に困難であり、この方法を用いてモノフルオロ化合物を得たという報告は見当たらない。また、無水フッ化水素を電解液として、比較的高価なニッケルを陽極に使用しなければならず、電解条件や設備が制限されるという問題がある。さらに、電解温度が室温以上と高く、一般に電解温度が0℃以上であるとカチオンの分解やポリマー化を含む副反応が進行しやすくなるという問題もある。後者(2)の方法は、部分フッ素化が可能であることが特徴であり、環状炭酸エステルやラクトン(非特許文献2)や、鎖状炭酸エステル(特許文献18)、環状エーテル(特許文献19、非特許文献2)のモノフルオロ化が報告されている。しかしながら、これらの方法では、非常に高価な白金電極を使用しており、電解の際、電解が進むにつれ白金が溶出するため設備などのランニングコストが甚大である。

40

#### 【0008】

50

一方、近年ではシリコン基板等にホウ素ドーピングしたダイヤモンド薄膜を蒸着させた「ダイヤモンド電極」を用いて、芳香族化合物を電解フッ素化（特許文献20）した報告例がある。しかしながら、ダイヤモンド電極は耐食、耐久性の面では優れているものの、まだ基礎研究の域を脱しておらず、安価な製造技術が確立されていないために、汎用性が高くないという問題がある。

特許文献1 特開昭62-290072

特許文献2 WO 98/15024

特許文献3 特開昭62-290071

特許文献4 特開平 9 -251861

特許文献5 特開平 7 -165750

特許文献6 特開平 7 -291959

特許文献7 特開平 8 -287950

特許文献8 特開平10-199567

特許文献9 特開2002-175948

特許文献10 特開平10-144346

特許文献11 特開2004 - 14134

特許文献12 特開平11 - 54150

特許文献13 特開2000-309583

特許文献14 US2006-0167279A1

特許文献15 特開2000-344763

特許文献16 特開2001-226367

特許文献17 特開2004-10491

特許文献18 特開2006-1843

特許文献19 特開2003-73873

特許文献20 特開2000-204492

非特許文献1 J. Fluorine Chem., 108, p107, (2001).

非特許文献2 Tetrahedron Lett., 43, p1502, (2002).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、リチウムイオン二次電池の電解液溶媒及び添加剤や、機能性材料中間体、医薬品用中間体及び有機溶剤等に使用が期待される4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オンの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

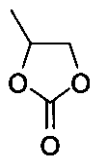
本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のものを提供する。

[1]

下記[化1]に示す4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン

【0011】

【化1】



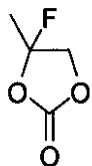
[化1]

【0012】

を電解フッ素化し、下記[化2]に示す4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オンを得ること特徴とする4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オンの製造方法。

【0013】

## 【化 2】



[化2]

## 【 0 0 1 4】

[2]

KF-nHF (nは8~20) を電解液とし、温度-40~0 で[化1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする[1]に記載の製造方法。

10

[3]

KF-nHF (nは8~20) を電解液とし、陽極に炭素電極を用い、-40~0 で[化1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする[1]に記載の製造方法。

[4]

KF-nHF (nは8~20) を電解液とし、陽極にグラッシーカーボン電極を用い、-40~0 で[化1]の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを電解フッ素化することを特徴とする[1]に記載の製造方法。

20

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 5】

本発明により、4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを効率よく得ることができる。また、-40~0 の範囲内で電解を行うことで、カチオンの分解やポリマー化を含む副反応を抑えることができる。さらに、炭素電極を用いることで陽極の溶出を抑えられる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 6】

本発明の上記製造方法において、好適な電解液の例は次の一般式：MF・nHF (M：アルカリ金属) で表されるアルカリ金属フッ化物塩であり、アルカリ金属としてはカリウムやセシウムが好ましく、特にカリウムが好ましい。また、nの範囲は8~20が好ましい。

30

## 【 0 0 1 7】

アルカリ金属フッ化物塩の当量は、反応基質となる4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンに対して1~100当量で、特に好ましくは2~30当量である。

電極としては、陽極に炭素を含み構成される材料を使用し、特にグラッシーカーボンが好ましい。グラッシーカーボンの表面は通常の炭素構造(黒鉛のシート状やダイヤモンド構造)とは異なり炭素層面が長くつながっていてリボン状になっている構造で、このユニットが複雑に絡み合い全体としては等方性になっている。また、構造的に弱い層構造の末端が少なく、強固な構造となってる。

## 【 0 0 1 8】

一方、陰極は、電解により水素発生を伴う材質であれば特に制限されることはないが、具体的には、白金、ニッケル、及び鉄などの各種金属、並びにこれら金属を含み構成される合金(ニッケル鋼、鉄鋼等を含む)や、陽極と同様の炭素を含み構成される材料を使用することができる。すなわち、白金、ニッケル、または鉄を含み構成される電極(白金電極、ニッケル電極、または鉄電極、あるいはこれら金属を含む合金電極)、及び炭素材料電極が使用できる。

40

## 【 0 0 1 9】

電解温度は-40~0 が好ましい。0 を超えるとカチオンの分解やポリマー化を含む副反応が進行する。また-40 未満であると基質が結晶として系外へ析出してしまう。

電流密度は、0.001~1 A/cm<sup>2</sup>、特に0.005~1 A/cm<sup>2</sup>の範囲で行うことができるが、電流密度が小さい(0.001A/cm<sup>2</sup>未満)場合、電極の面積や使用する電極の数が増大し、装置が

50

複雑になると同時に、攪拌が困難になるために、電解フッ素化の効率が低下する場合がある。一方、電流密度が大きい（ $1\text{ A/cm}^2$ を超える）場合、望ましくない副反応が進行し、目的生成物の選択性が低下する恐れがある。電流密度は、 $0.01\sim 0.5\text{ A/cm}^2$ の範囲で行うことがさらに好ましい。

#### 【0020】

通電量は、 $0.1\sim 10\text{ F/mol}$ の範囲で行うことができるが、通電量が少ない（ $0.1\text{ F/mol}$ 未満）の場合、原料転化率が低く、目的物の収量が低いという問題が生じる。一方、通電量が多い（ $10\text{ F/mol}$ を超える）場合、目的物のさらなる電解フッ素化がおり、ポリフッ素化された化合物が副生し、目的物の選択性、及び収量が低下するという問題が生じる。そのために、通電量は、 $1.0\sim 4.0\text{ F/mol}$ の範囲内であることが好ましい。

10

#### 【0021】

電解方式は定電流電解、及び定電位電解、または両者を組み合わせて行うことが可能である。

反応終了後は、有機化合物と電解液が混ざり合わない（二相系）の場合、電解液上相の有機化合物相をデカンテーションにより電解液から分離する。次に、電解液を減圧下加熱することで得られた揮発性の有機化合物と有機化合物相とを合わせることで、粗生成物を得る。一方、有機物と電解液が混ざり合っている（均一系）場合、電解液を直接蒸留することで、揮発性の有機物を得るか、電解液混合物を水洗し、有機溶媒（ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等）により抽出を行った後、溶媒留去して、粗生成物を得る。このような工程を経て得られた粗生成物は、蒸留、再結晶、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどにより精製することで、高純度の4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを得ることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0022】

##### （実施例）

##### 4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの製造

3000mL SUS製容器（内側はテフロン（登録商標）コーティング）に、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン（ $9.1\text{ mol}$ ， $930\text{ g}$ ）、フッ化カリウム・20フッ化水素（ $\text{KF}\cdot 20\text{ HF}$ ， $4.5\text{ mol}$ ， $2050\text{ g}$ 、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンに対する $\text{HF}$ の当量数10）を仕込み、 $-40\sim -20$  の恒温槽中で、陽極にグラッシーカーボン、陰極にニッケル電極を用い、電流密度 $69\sim 124\text{ mA/cm}^2$ （電流  $10\text{ A}$ ）で、定電流電解を行った。 $2.3\text{ F/mol}$ を56時間かけて通電し、電解フッ素化反応を行った後、反応容器を真空ポンプで減圧し、低沸分を液体窒素のトラップで捕集した。残った液体をろ過し、粗生成物を $945\text{ g}$ 得た。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、原料転化率78%、生成物選択率76%であった。これに $\text{K}_2\text{CO}_3$ を加え、酸分を除去し、モレキュラーシーブにて水分を除いたあと、単蒸留にて固体成分を取り除いた。SUS製蒸留塔にて、分離精製を試み4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン（99%以上）を $437\text{ g}$ （単離収率 40%）で得た。また、電解終了時に陽極の重量変化は認められなかった。

30

##### （生成物の分析結果）

40

$^1\text{H-NMR}$ （ $300\text{ MHz}$ ，溶媒： $\text{CDCl}_3$ ，標準物質：テトラメチルシラン）

$4.58\text{ ppm}$ （ $\text{d-d}$ ， $J=17.1$ ， $10.5\text{ Hz}$ ， $1\text{ H}$ ）、 $4.36\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=30.9$ ， $10.5\text{ Hz}$ ， $1\text{ H}$ ）、 $1.85\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=17.4\text{ Hz}$ ， $3\text{ H}$ ）

$^{19}\text{F-NMR}$ （ $282\text{ MHz}$ ，溶媒： $\text{CDCl}_3$ ，標準物質： $\text{CF}_3\text{Cl}$ ）

$-92.45\text{ ppm}$ （ $\text{m}$ ， $1\text{ F}$ ）

$^{13}\text{C-NMR}$ （ $75\text{ MHz}$ 、溶媒： $\text{CDCl}_3$ 、標準物質： $\text{CDCl}_3$ ）

$152.34\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=1.13\text{ Hz}$ ， $1\text{ C}$ ）， $114.46\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=231.98\text{ Hz}$ ， $1\text{ C}$ ）， $73.80\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=31.65\text{ Hz}$ ， $1\text{ C}$ ）， $21.22\text{ ppm}$ （ $\text{d}$ ， $J=29.85\text{ Hz}$ ， $1\text{ C}$ ）

##### （比較例）

50

100mL テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 製容器に、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン (56 mmol, 5.8g)、フッ化カリウム・2フッ化水素 ( $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ , 710 mmol, 70g、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンに対するHFの当量数25) を仕込み、70 の恒温槽中で、陽極にグラッシーカーボン、陰極にニッケル電極を用い、電流密度  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  (電流 0.5A) で、定電流電解を行った。2.0F/mol を6時間かけて通電し、電解フッ素化反応を行ったあと、溶液をジクロロメタンに溶解し、水で3回洗浄した。硫酸マグネシウムにて乾燥した後、これをろ別し、溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、4.9gを得た。GCにて分析した結果、転化率57%、選択率52%であった。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 小林 政史  
岡山県倉敷市松江4丁目4番地8号 関東電化工業株式会社水島研究所内
- (72)発明者 村石 一樹  
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社新材料研究所内
- (72)発明者 藤原 泰行  
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社新材料研究所内
- (72)発明者 高 原  
群馬県渋川市金井425番地 関東電化工業株式会社新材料研究所内
- Fターム(参考) 5H029 AJ07 AM03 CJ14 HJ02 HJ14