(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7575399号
(P7575399)

(45)発行日　令和6年10月29日(2024.10.29)

(24)登録日　令和6年10月21日(2024.10.21)

(51)国際特許分類

		FI	
C07C	*29/64* *(2006.01)*	C07C	29/64
C07C	*31/38* *(2006.01)*	C07C	31/38

請求項の数　6　（全16頁）

(21)出願番号　特願2021-556446(P2021-556446)
(86)(22)出願日　令和2年3月18日(2020.3.18)
(65)公表番号　特表2022-527050(P2022-527050A)
(43)公表日　令和4年5月30日(2022.5.30)
(86)国際出願番号　PCT/GB2020/050701
(87)国際公開番号　WO2020/188274
(87)国際公開日　令和2年9月24日(2020.9.24)
審査請求日　令和5年1月27日(2023.1.27)
(31)優先権主張番号　1903909.8
(32)優先日　平成31年3月21日(2019.3.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(73)特許権者　516030797
メキシケム フロー エセ・ア・デ・セ・ヴェ
メキシコ国 エセ・エレ・ペ サン・ルイス・ポトシ セ・ペ ７８３９５ ソナ・インドゥストリアル エフェ １０６
(74)代理人　100113365
弁理士　高村 雅晴
(74)代理人　100209336
弁理士　長谷川 悠
(74)代理人　100218800
弁理士　河内 亮
(72)発明者　アンドリュー・シャラット
イギリス国 ＷＡ７　４ＱＸ チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・ア
最終頁に続く

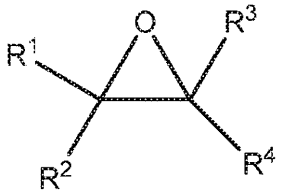
(54)【発明の名称】　フッ素化アルコールを調製する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

部分的にフッ素化されたアルコールを調製するための方法であって、エポキシド、

【化１】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）をフッ素化剤と反応させることを含み、前記フッ素化剤が、ＨＦ、およびＨＦと窒素含有種との複合体から選択され、

R^1～R^4のうちの１つが、－CF_3であり、R^1～R^4のうちの１つが、－Ｆであり、R^1～R^4のうちの２つが、－Ｈである、または

R^1～R^4のうちの２つが、－CF_3であり、R^1～R^4のうちの２つが、－Ｈである、

方法。

【請求項２】

ＨＦと窒素含有種との複合体が、オラー試薬（ＨＦ：ピリジン複合体）、尿素複合体、

または三級アミン複合体から選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
ＨＦと窒素含有種との複合体がオラー試薬であり、ＨＦ対ピリジンの比が、重量で７：３である、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
R^1～R^4のうちの１つが、－CF_3であり、R^1～R^4のうちの１つが、－Ｆであり、R^1～R^4のうちの２つが、－Ｈであり、R^1が、－Ｆであり、R^3が、－CF_3であり、R^2およびR^4が、－Ｈである、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
R^1～R^4のうちの１つが、－CF_3であり、R^1～R^4のうちの１つが、－Ｆであり、R^1～R^4のうちの２つが、－Ｈであり、R^1が、－Ｆであり、R^2が、－CF_3であり、R^3およびR^4が、－Ｈである、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
R^1～R^4のうちの２つが、－CF_3であり、R^1～R^4のうちの２つが、－Ｈであり、R^1が、－CF_3であり、R^3が、－CF_3であり、R^2が、－Ｈであり、R^4が、－Ｈである、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フッ素化エポキシドから部分的にフッ素化されたアルコール（フルオロヒドリン）を調製する方法、およびフルオロヒドリンからフッ素化炭酸エステルを調製する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
フルオロヒドリンは、溶媒として、ならびにエステル、エーテル、ケトン、アルデヒド、および酸などの様々な種を調製することができる合成構築ブロックとして有用である。特に興味深いのは、フッ素化炭酸エステルの調製におけるそれらの有用性であり、これは、顕著な商業的価値を有する重要な部類の材料である。フッ素化炭酸エステルは、一般的に、合成中間体として、および電池（例えば、リチウムイオン電池）などの電子デバイス内で溶媒として、また潤滑剤、シーラント、およびコーティングなどの製品を製造するために、改変することなく使用される。
【０００３】
エポキシドからのフルオロヒドリンの生成は当技術分野で既知である。例えば、Ｏｌａｈは、フッ化物の求核性供給源を用いてエポキシドを開環することによってフルオロヒドリンを調製するための一般的な方法について記載している（Ｇ．Ａ．Ｏｌａｈ　ｅｔ　ａｌ，Ｉｓｒａｅｌ　Ｊｒ．Ｃｈｅｍ．，１７（１９７８），１４８－１４９）。しかしながら、Ｏｌａｈは、この作業をフッ素化エポキシドからのフルオロヒドリンの調製にまで拡げることはなかった。
【０００４】
フルオロヒドリンを形成するための様々な求核剤を用いたフッ素化エポキシド、２，３－エポキシ１，１，１－トリフルオロプロパン（ＴＦＰＯ）の開環は、Ｕｎｅｙａｍａｉｎ　Ｊｒ．Ｆｌｕｏｒｉｎｅ　Ｃｈｅｍ．，１０５（２０００）２８５－２９３によるＴＦＰＯの化学反応の考察に概説された。しかしながら、この考察は、Ｏｌａｈによって教示された求核性フッ素化剤を用いたＴＦＰＯまたは実際に任意の他のフッ素化エポキシドの開環の試みの可能性または可能性のある結果については触れなかった。
【０００５】
アルコールおよびカルボキシル化剤から炭酸エステルを生成するための一般的な方法は、当技術分野で既知であり、例えば、“Ｍａｒｃｈ’ｓ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ”、Ｍ．Ｂ．Ｓｍｉｔｈ　ａｎｄ　Ｊ．Ｍａｒｃｈ，6^{th}　ｅｄｉｔｉｏｎ，ｐａｇｅ　１２７６を参照されたい。しかしながら、そのような反応の生成物とし

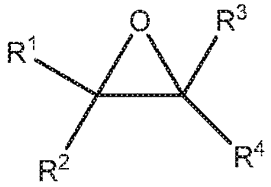
ての、フルオロヒドリンおよびカルボキシル化剤からのフッ素化炭酸エステルの生成は、知られていない。

【発明の開示】

【０００６】

本発明の第１の態様によれば、部分的にフッ素化されたアルコールを調製するための方法であって、フッ素化エポキシド、

【化１】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）をフッ素化剤と反応させることを含む、方法が提供される。

【０００７】

好ましくは、R^1～R^4のうちの少なくとも１つは、Ｆ、CF_3、またはフルオロアルキルを含む。

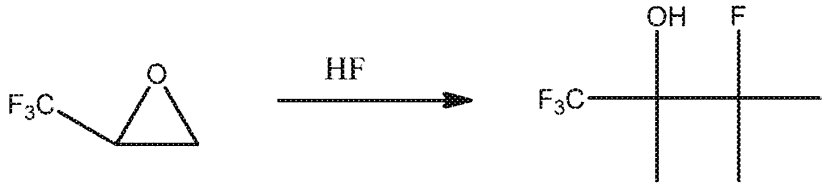
【０００８】

好ましくは、フッ素化剤は、求核性フッ素化剤を含む。フッ素化剤の好ましい例としては、ＨＦ、およびオラー試薬（ＨＦ：ピリジン複合体）などのＨＦと窒素含有種との複合体、ＨＦと尿素との複合体、またはＨＦと三級アミンとの複合体が挙げられる。

【０００９】

方法は、３，３，３－トリフルオロプロペン（１２４３ｚｆ）のエポキシドをＨＦおよび／またはオラー試薬と反応させて、$CF_3CH(OH)CH_2F$を形成することを含み得る。

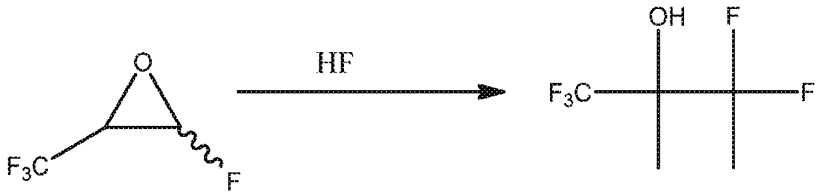
【化２】



【００１０】

方法は、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４ｚｅ）のエポキシドをＨＦおよび／またはオラー試薬と反応させて、$CF_3CH(OH)CHF_2$を形成することを含み得る。

【化３】



【００１１】

方法は、１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（１３３６ｍｚｚ）のエポキシドをＨＦおよび／またはオラー試薬と反応させて、$CF_3CH(OH)CHF(CF_3)$を形成することを含み得る。

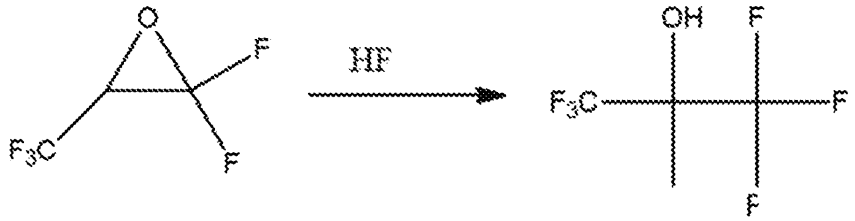
【化４】



【００１２】

方法は、１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペン（１２２５ｚｃ）のエポキシドをＨＦおよび／またはオラー試薬と反応させて、$CF_3CH(OH)CF_3$を形成することを含み得る。

【化５】

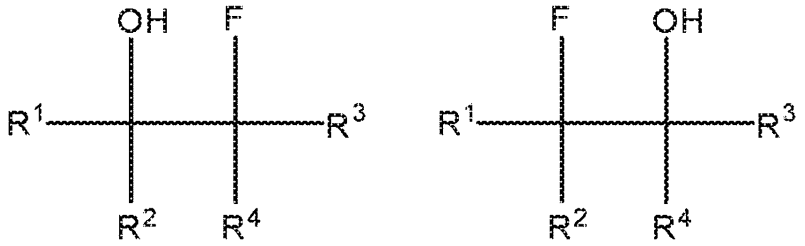


【００１３】

本発明の化合物および組成物

本発明の第２の態様によれば、構造

【化６】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を有する化合物であって、化合物が、１，１，１，３－テトラフルオロプロパン－２－オールではないことを条件とする、化合物が提供される。

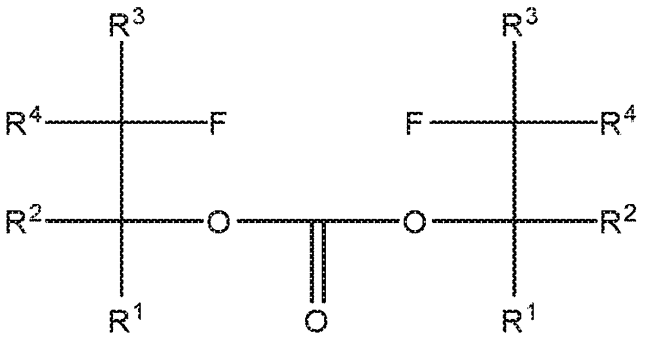
【００１４】

本発明の第２の態様の化合物は、炭酸エステルの調製に使用され得る。

【００１５】

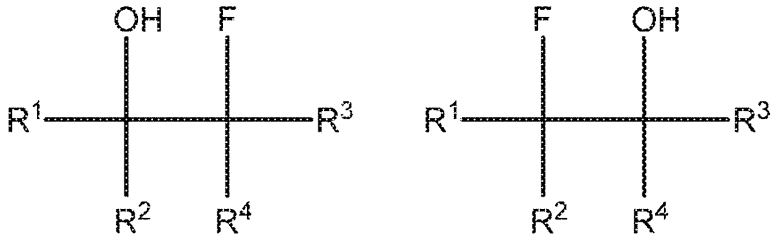
本発明の第３の態様によれば、以下の構造を有する部分的にフッ素化された炭酸エステルを調製するための方法であって、

【化７】



フルオロヒドリン

【化８】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を、COX_2（式中、Ｘが、－Ｆ、－Ｃｌ、$-OCH_3$、$-OCCl_3$、イミダゾール、スクシンイミジルを含む群から選択される）と反応させることを含む、方法が提供される。

【００１６】

好ましくは、（モルベースで）１当量のCOX_2当たり２当量のフルオロヒドリンが使用される。

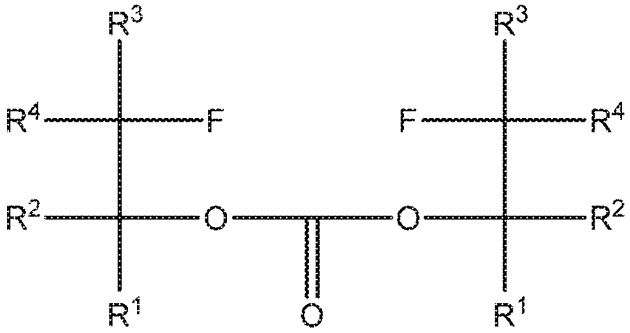
【００１７】

あるいは、１当量の本発明のフルオロヒドリンを１当量のアルコール種（分岐または線状一価／多価アルコール）と共に使用して、不斉炭酸エステルを調製することができる。

【００１８】

本発明の第３の態様による方法で生成された化合物は、本発明の第４の態様によって網羅される。本発明の第４の態様によれば、構造

【化９】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を有する化合物が提供される。

【００１９】

本発明の第４の態様の化合物はまた、（例えば、リチウムイオン電池内の）電池溶媒構成要素として使用され得る。本明細書の化合物は、それらの物理的特性、電気化学的安定性、炭素およびケイ素を含む電極、リチウム含有電解質塩、セパレータ、バインダ、集電装置を含む電池電極（陰極および陽極）などの電池構成要素との適合性、ならびに低い可燃性の結果として有益であることが見出されている。

【００２０】

本発明の第４の態様の化合物はまた、他の線状および環状炭酸エステルなどの、他の溶媒および添加剤と共に使用され得る。

【００２１】

好ましくは、溶媒として使用される場合、組成物は電解質塩を含む。電解質塩の好ましい例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）、リチウムトリフレート（$LiSO_3CF_3$）、リチリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（$Li(FSO_2)_2N$）、およびリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$Li(CF_3SO_2$

）$_2$Ｎ）を含む群から選択されるものなどのリチウム形電解質が挙げられる。

【００２２】

本発明の第２の態様の化合物は、（より高度に）フッ素化された誘導体の調製に使用され得る。Ｒ基のうちの１つ以上をフッ素で置換してもよい。このプロセスでフッ素化によって改変されるＲ基は、好ましくは、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉを含む群から選択される。

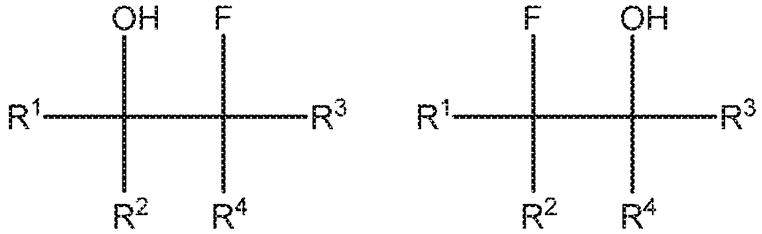
【００２３】

フッ素化誘導体のための調製プロセスは、改変されるＲ基の性質に応じて、多段階プロセス、好ましくは２段階プロセスを含み得る。好ましい２段階プロセスでは、第１の段階は、標的のＲ基を（異なる）ハロゲン基、好ましくは（塩素などの好適な塩素化剤を用いて）塩素基に改変することであり、第２段階では、塩素基を（ＨＦなどの好適なフッ素化剤、またはＮａＦ、ＫＦなどの金属フッ素塩を用いて）フッ素基に改変する。標的のＲ基がすでにフッ素以外のハロゲンを含む場合、ハロゲンを塩素で置換する２段階プロセスは必要ではない場合があることが理解されるであろう。

【００２４】

したがって、化合物

【化１０】



（式中、Ｒ^1～Ｒ^{4}のうちの少なくとも２つが、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉを独立して含む）は、（より高度に）フッ素化された誘導体に変換され得る。

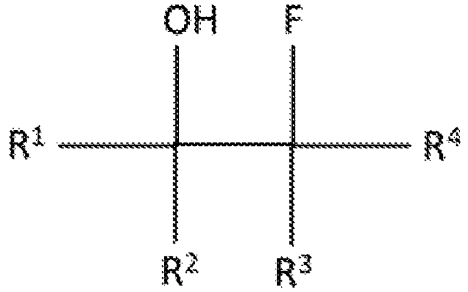
【００２５】

フッ素化誘導体におけるＲ^1～Ｒ^{4}のうちの好ましくは少なくとも２つ、より好ましくは少なくとも３つは、Ｆ、ＣＦ$_3$、またはフルオロアルキルを独立して含む。好ましくは、Ｒ^1～Ｒ^{4}のうちの少なくとも１つ、より好ましくはＲ^1～Ｒ^{4}のうちの１つは、Ｈを独立して含む。最も好ましくは、Ｒ^1～Ｒ^{4}のうちの１つは、ＣＦ$_3$を含み、Ｒ^1～Ｒ^{4}のうちの２つは、Ｆを含み、Ｒ^1～Ｒ^{4}のうちの１つは、Ｈを含む。最も好ましくは、フッ素化誘導体は、ヘキシフルオロイソプロパノール（ｈｅｘｆｌｕｒｏｒｏｉｓｏｐｒｏｐａｎｏｌ）を含む。

【００２６】

化合物

【化１１】



（好ましい代替案では

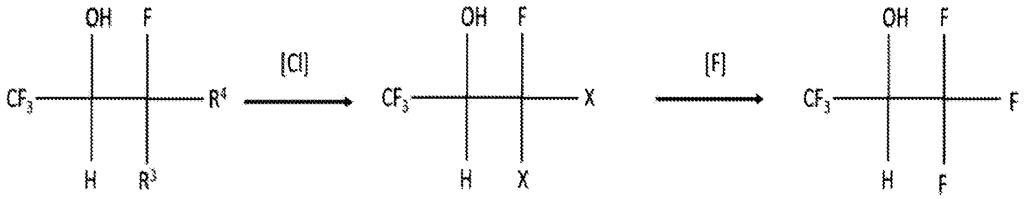
・Ｒ^{1}が、－ＣＦ$_3$であり、Ｒ^{2}が、Ｈであり、Ｒ^{3}およびＲ^{4}の両方が、Ｈである。

・Ｒ^{1}が、－ＣＦ$_3$であり、Ｒ^{2}が、Ｈであり、Ｒ^{3}およびＲ^{4}のうちの１つが、Ｈであり、Ｒ^{3}およびＲ^{4}のうちの１つが、Ｆである）に好ましい反応経路が生じる。

【００２７】

この好ましい経路を、以下に示す。

【化１２】

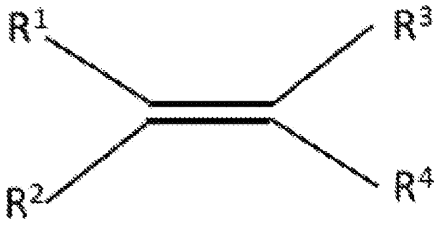


Ｘは、ＦまたはＣｌのいずれかである。

【００２８】

本発明の第１の態様で有用なエポキシドは、フッ素化アルケンから調製することができる。本発明の第５の態様によれば、部分的にフッ素化されたエポキシドを調製するための方法であって、フッ素化アルケン、

【化１３】



（式中、R^1、R^2、R^3、およびR^4が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を酸化剤と反応させることを含む、方法が提供される。

【００２９】

好ましくは、R^1～R^4のうちの少なくとも１つは、Ｆ、CF_3、またはフルオロアルキルを含む。

【００３０】

酸化剤の好ましい例としては、空気、酸素、および過酸化物などの酸素含有化合物、過酸基塩、および次亜ハロゲン酸塩などの酸素と他の元素との化合物が挙げられる。好ましくは、酸化剤は、クロライトなどの次亜ハロゲン酸塩を含む。

【００３１】

好ましくは、酸化剤と反応させる化合物は、テトラフルオロプロペンである。最も好ましくは、R^1およびR^2のうちの１つは、－CF_3であり、R^3およびR^4のうちの１つは、－Ｆである。したがって、テトラフルオロプロペンは、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４　ｚｅ）または２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４ｙｆ）である。

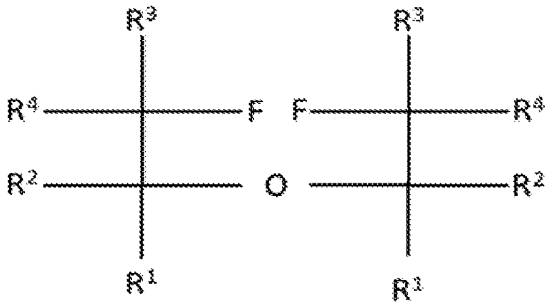
【００３２】

本発明の第６の態様によれば、本発明の第５および第１の態様を含むフルオロヒドリンを調製するための方法が提供される。

【００３３】

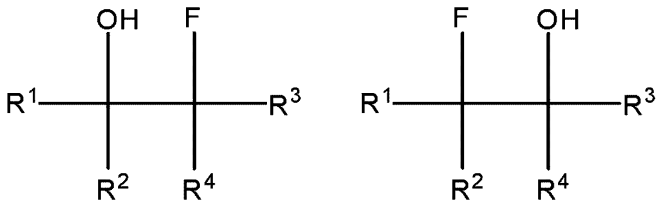
本発明の第７の態様によれば、以下の構造を有する部分的にフッ素化されたエーテルを調製するための方法であって、

【化１４】



構造

【化１５】

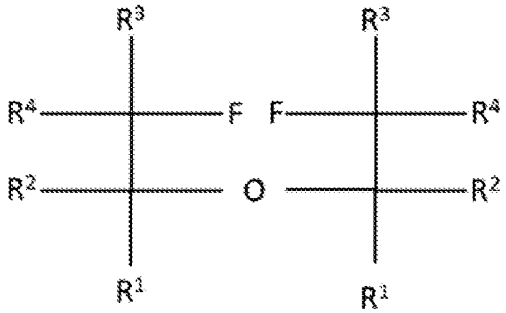


（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、およびＲ４が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＦ３、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を有するフルオロヒドリンを反応させることを含む、方法が提供される。

【００３４】

本発明の第８の態様によれば、構造

【化１６】



（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、およびＲ４が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＦ３、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択される）を有する化合物が提供される。

【００３５】

本発明の第９の態様によれば、本発明の第８の態様の化合物を含む組成物が提供される。

【００３６】

本発明の第８の態様の化合物または本発明の第９の態様による組成物は、例えば、電池用途において、溶媒として使用され得る。

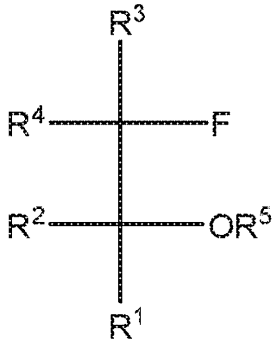
【００３７】

本発明の第８の態様の化合物または本発明の第９の態様による組成物は、冷却液、例えば、浸漬型冷却液として使用され得る。

【００３８】

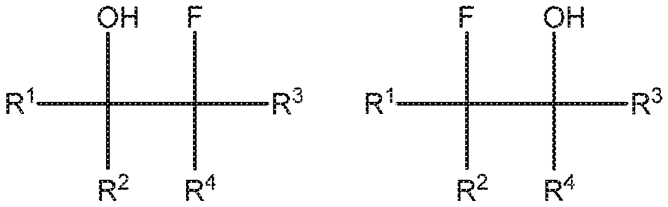
また提供されるのは、以下の構造を有する部分的にフッ素化されたエーテルを調製するための方法であって、

【化１７】



構造

【化１８】



（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４が、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＦ３、アルキル、フルオロアルキル、ハロアルキルを含む群から独立して選択され、Ｒ５が、群ＣＦ３、アルキル、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、ハロアルキルパーフルオロハロアルキルから独立して選択される）を有するフルオロヒドリンを反応させることを含む、方法である。

【００３９】

好ましくは、エーテル合成は、フルオロヒドリンの酸触媒脱水を介して生じる。

【００４０】

あるいは、エーテル合成は、次の技法のうちの１つ以上を介して生じる。

ｉ．アルコキシ脱ハロゲン化－好ましくは塩基性条件下でのハロゲン化アルキルとフルオロヒドリンとの反応、

ｉｉ．アルコキシ脱スルホニルオキシ置換－硫酸フルオロヒドリンとアルコキシドもしくはフルオロヒドリンアルコキシドとの反応、

ｉｉｉ．ヒドロ、アルコキシ脱ジアゾ二置換－フルオロヒドリンとジアゾ化合物との反応、

ｉｖ．アルコキシ脱ヒドロキシル化－２つのアルコールを脱水して、例えば濃硫酸を用いてエーテルを得る、

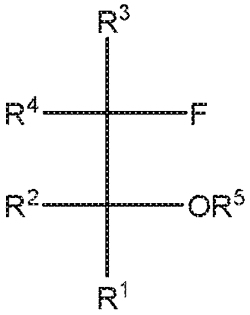
ｖ．ヒドロキシもしくはアルコキシ脱アルコキシル化－（フルオロヒドリン）エーテルとアルコールもしくはフルオロヒドリンとのエステル交換、および／または

ｖｉ．アルコキシ脱ヒドロキシル化－アルコールまたはフルオロヒドリンとオキソニウム化合物との反応。

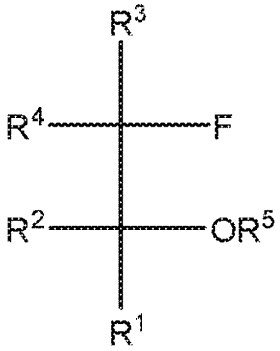
【００４１】

加えて提供されるのは、以下の構造を有する化合物である。

【化１９】

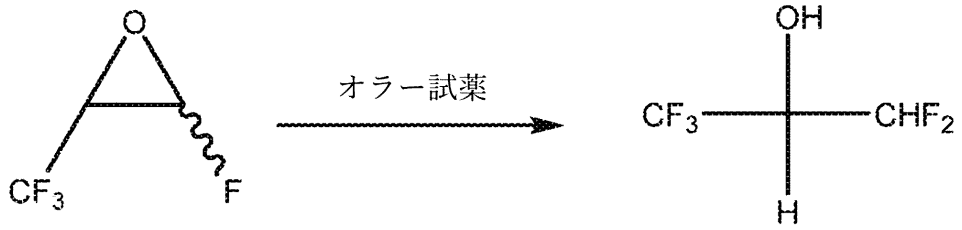


【００４２】
さらに提供されるのは、以下の構造を有する化合物を含む組成物である。
【化２０】



化合物または組成物は、例えば、電池用途において、溶媒として使用され得る。
【００４３】
化合物または組成物は、冷却液、例えば、浸漬型冷却液として使用され得る。
【００４４】
次に、本発明について、以下の非限定的な実施例を参照して説明される。
【実施例】
【００４５】
実施例１－オラー試薬を用いたエポキシドの開環
以下の手順に従った。
・反応器にオラー試薬（７０％ＨＦ：ピリジン、５ｍｌ）を充填し、撹拌しながら氷バッチで冷却した。
・次いで、２，３－エポキシ１，１，１－トリフルオロプロパン（ＴＦＰＯ）（３．４ｇ）を滴加した。
・添加の最後に、反応混合物を室温に温め、撹拌を４８時間続けた。
・４８時間後、反応混合物を氷でクエンチした。
・塩を添加し、生成物をジエチルエーテルで抽出した（３×５ｍｌ）。ジエチルエーテル抽出物を合わせ、飽和重炭酸カリウム溶液および水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ジエチルエーテルを真空中で除去して、所望の生成物を透明無色の液体沸点９１～９３℃として得た。この生成物の素性を、ＮＭＲ分光法によって確認した。
【００４６】
実施例２－オラー試薬を用いた２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンの開環

【化２１】



以下手順を使用して、２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンを開環させた。

・１００ｍｌのＨａｓｔａｌｌｏｙ　Ｃ圧力反応器にオラー試薬（７０％ＨＦ：ピリジン、２５ｇ）を充填した。

・密閉後、反応器の内容物を撹拌しながら２０℃に冷却した。

・次いで、２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン（１１ｇ）を添加した。

・この添加が完了した後、反応混合物を５０℃に加熱し、１６８時間撹拌した。

・１６８時間後、反応混合物を氷でクエンチし、飽和塩化ナトリウム溶液（２２ｍｌ）を添加した。

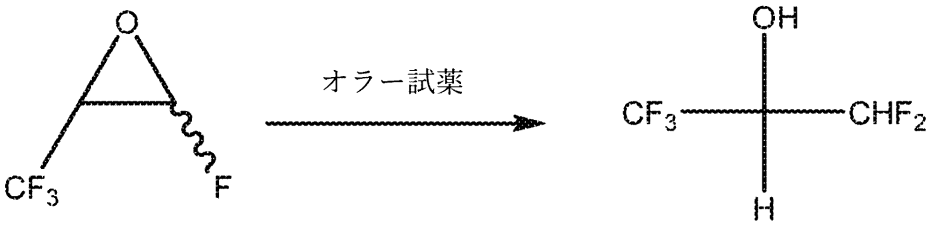
・ジエチルエーテルを用いて、この混合物から生成物を抽出した。

・ジエチルエーテル抽出物を合わせ、飽和重炭酸カリウム溶液および次いで水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。生成物の素性を、ＮＭＲ分光法によって確認した。

【００４７】

実施例２ａ－オラー試薬を用いた２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンの開環

【化２２】



以下手順を使用して、２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンを開環させた。

・１００ｍｌのＨａｓｔａｌｌｏｙ　Ｃ圧力反応器にオラー試薬（７０％ＨＦ：ピリジン、２５ｇ）を充填した。

・密閉後、反応器の内容物を撹拌しながら２０℃に冷却した。

・次いで、２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン（１０．６ｇ）を添加した。

・この添加が完了した後、反応混合物を８０℃に加熱し、４３時間撹拌した。

・４３時間後、反応混合物の試料をＧＣＭＳによって分析し、すべての供給物エポキシドが反応したことを見出した。

・冷却後、反応混合物を氷でクエンチし、飽和塩化ナトリウム溶液（２２ｍｌ）を添加した。

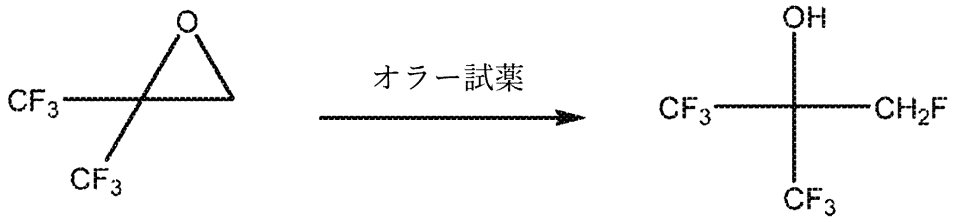
・ジエチルエーテルを用いて、この混合物から生成物を抽出した。

・ジエチルエーテル抽出物を合わせ、飽和重炭酸カリウム溶液および次いで水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。生成物の素性を、ＮＭＲ分光法によって確認した。

【００４８】

実施例３－オラー試薬を用いた２，３－エポキシ－１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロパンの開環

【化２３】



以下手順を使用して、２，３－エポキシ－１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロパンを開環させた。

・１００ｍｌのＨａｓｔａｌｌｏｙ　Ｃ圧力反応器にオラー試薬（７０％ＨＦ：ピリジン、１６．５ｇ）を充填した。

・密閉後、反応器の内容物を撹拌しながら２０℃に冷却した。

・次いで、２，３－エポキシ－１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロパン（１０ｇ）を添加した。

・この添加が完了した後、反応混合物を５０℃に加熱し、１６０時間撹拌した。

・１６０時間後、反応混合物を氷でクエンチし、飽和塩化ナトリウム溶液（２２ｍｌ）を添加した。

・ジエチルエーテルを用いて、この混合物から生成物を抽出した。

・ジエチルエーテル抽出物を合わせ、飽和重炭酸カリウム溶液および次いで水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。生成物の素性を、ＮＭＲ分光法によって確認した。

【００４９】

実施例４－ホスゲンを用いたジ－（１，１，１，３－テトラフルオロプロピル）カーボネートの調製

ジ－（１，１，１，３－テトラフルオロプロピル）カーボネートを、以下の手順を使用して合成した。

・不活性雰囲気下で、三口丸底フラスコを０℃に冷却した。

・ホスゲン溶液（トルエン中１５重量％、５０ｍＬの溶液）を添加し、撹拌した。

・１，１，１，３－テトラフルオロプロパン－２－オール（１８．４２ｇ）およびピリジン（１１．０２ｇ）の混合物を溶液に滴加し、溶液の温度が確実に１０℃を超えて上昇しないように監視した。

・溶液を室温に温め、４８時間撹拌した。

・生成物を濾過してピリジニウム塩を除去し、溶媒を真空中で除去して粗生成物を得た。

・粗生成物を大気圧下で蒸留して、ジ－（１，１，１，３－テトラフルオロプロピル）カーボネートを黄色の油として得た（７．０８ｇ、３５％収率）。

【図面の簡単な説明】

【００５０】

図は、実施例からの反応生成物のうちのいくつかに対して実行した様々な分光分析技法の結果を示している。

【００５１】

【図１】２，３－エポキシ１，１，１－トリフルオロプロパン（ＴＦＰＯ）とオラー試薬との反応生成物の^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。

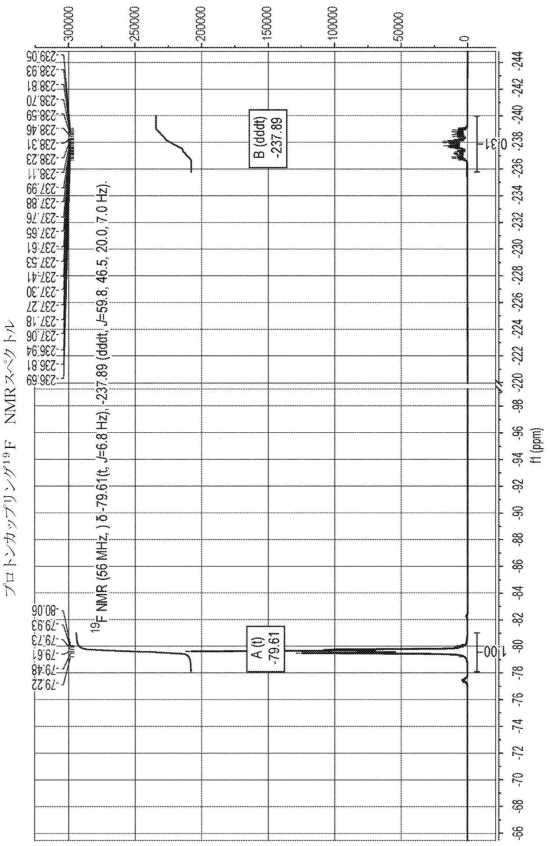
【図２】オラー試薬を用いて開環した２，３－エポキシ－１，１，１，３－トリフルオロプロパンの反応生成物の^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【図２ａ－１】オラー試薬を用いて開環した２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンの反応生成物のプロトンカップリング^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。

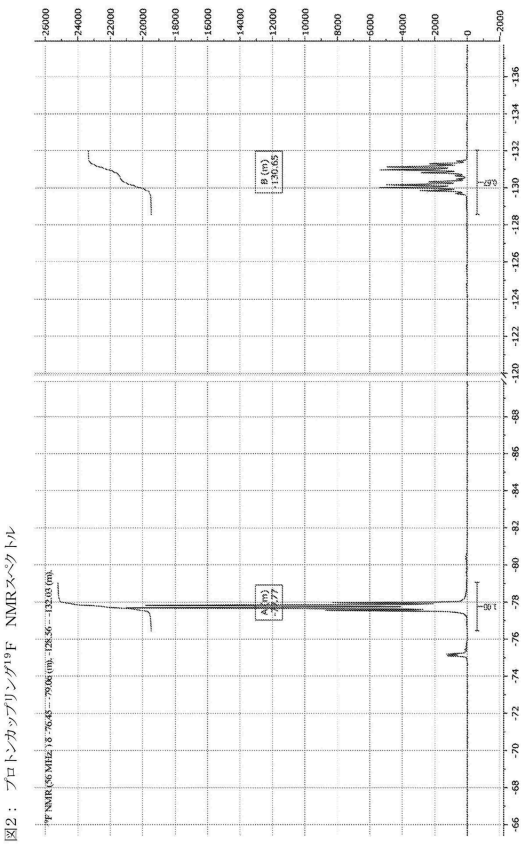
【図２ａ－２】オラー試薬を用いて開環した２，３－エポキシ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパンの反応生成物のプロトンデカップリング^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。
【図３】オラー試薬を用いて開環した２，３－エポキシ－１，１，１－トリフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロパン）の反応生成物の^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。
【図４】生成物ジ－（１，１，１，３－テトラフルオロプロピル）カーボネートのスペクトルと一致する、１，１，１，３－テトラフルオロプロパン－２－オールとホスゲンとの反応生成物の^{19}Ｆ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【図面】

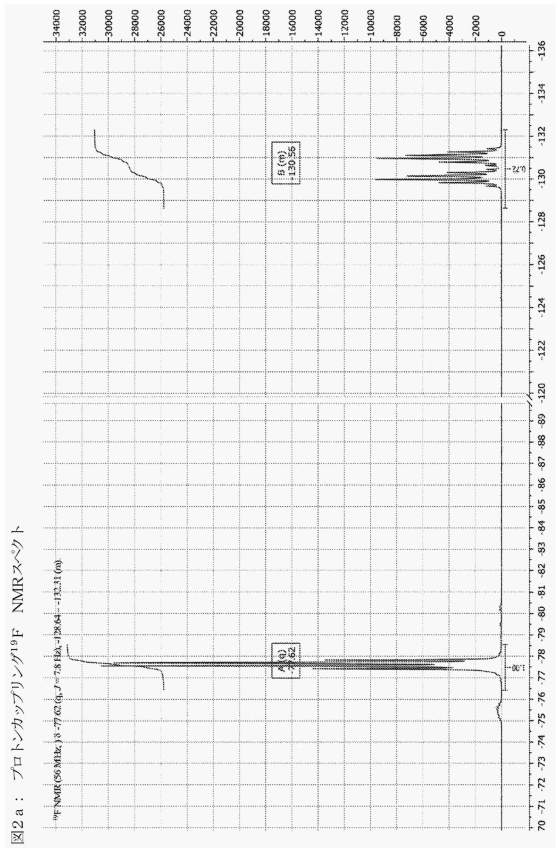
【図１】



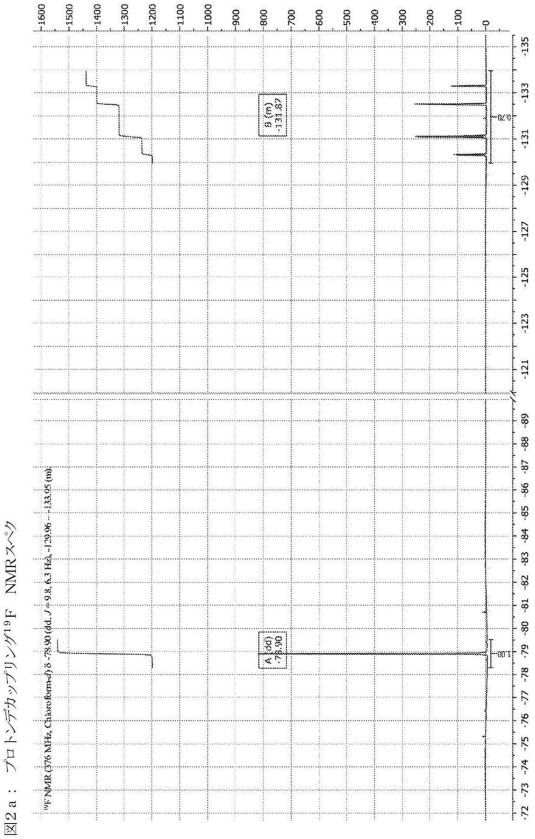
【図２】



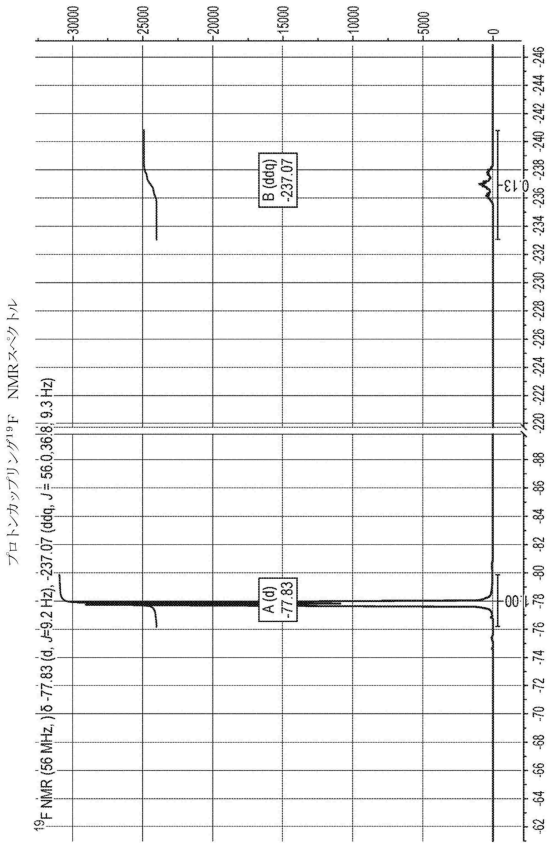
【図２ａ－１】



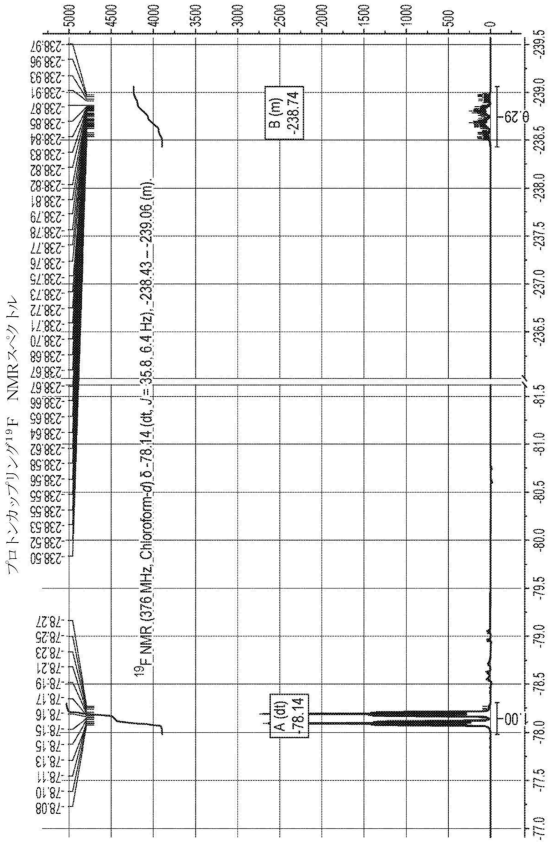
【図２ａ－２】



【図３】


プロトンカップリング19F NMRスペクトル
19F NMR (56 MHz,) δ -77.83 (d, J=9.2 Hz), -237.07 (ddq, J= 56.0,36.8, 9.3 Hz)
B (ddq)
-237.07
A (d)
-77.83
0.13
1.00

【図４】


プロトンカップリング19F NMRスペクトル
19F NMR (376 MHz, Chloroform-d) δ -78.14 (dt, J= 35.8, 6.4 Hz), -238.43 – -239.06 (m)
B (m)
-238.74
A (dt)
-78.14
0.29
1.00

フロントページの続き

ンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド
(72)発明者 デイヴィッド・グランディ
イギリス国 ＷＡ７ ４ＱＸ チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・アンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド
(72)発明者 アイラ・サクセナ
イギリス国 ＷＡ７ ４ＱＸ チェシャー ランコーン ザ・ヒース・ビジネス・アンド・テクニカル・パーク メキシケム ユーケー リミテッド

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献
特開２０１８－０８０１３３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９２／０１０５４５（WO，Ａ１）
特開平０３－１５２５４７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０５２９６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０１３４８１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０２１９２５（ＪＰ，Ｂ１）
国際公開第９２／０１０４５４（WO，Ａ１）
特開２０１０－１４６９６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１１１６１０（ＪＰ，Ａ）
Zhurnal Organicheskoi Khimii，1981年，17(4)，728-736

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）