

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4975904号
(P4975904)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 9/40 (2006. 01)	C O 7 F 9/40 C S P C
C O 8 F 4/00 (2006. 01)	C O 8 F 4/00
C O 8 F 12/04 (2006. 01)	C O 8 F 12/04
C O 8 F 20/18 (2006. 01)	C O 8 F 20/18

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2000-599765 (P2000-599765)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成12年2月10日 (2000. 2. 10)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2002-537304 (P2002-537304A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成14年11月5日 (2002. 11. 5)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2000/000335		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02000/049027	(72) 発明者	クチュリエ, ジャンーリュク
(87) 国際公開日	平成12年8月24日 (2000. 8. 24)		フランス国 69006 リヨン リュ リュトゥナンーコロネル プレヴォ 26
審査請求日	平成19年2月13日 (2007. 2. 13)	(72) 発明者	ヘンリーベルナルド, クリスチャン
(31) 優先権主張番号	99/01998		ドイツ国 65719 ホフハイムーロール スバッハ タルストラッセ 6
(32) 優先日	平成11年2月18日 (1999. 2. 18)	(72) 発明者	ル メルシエ, クリストフ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 13004 マルセイユ リ ュ ドウ ラ シャルトルーズ 8

最終頁に続く

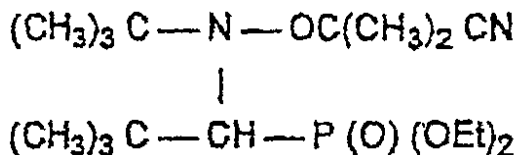
(54) 【発明の名称】 β 亜燐酸ニトロキシドから得られるアルコキシアミン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - シアノ - 1 - メチルエチルヒドロキシルアミン :

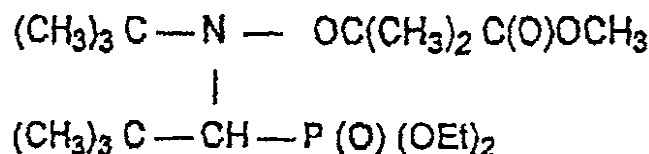
【化 3】



【請求項 2】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - メチル - 1 - メトキシカルボニルエチルヒドロキシルアミン :

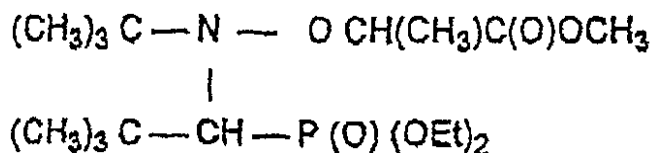
【化 4】



【請求項 3】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 -
メトキシカルボニルエチルヒドロキシルアミン :

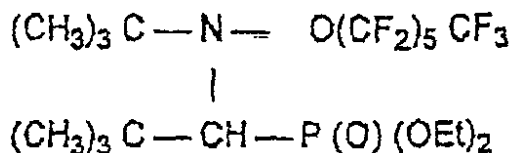
【化 5】



【請求項 4】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 -
ペルフルオロヘキシルヒドロキシルアミン :

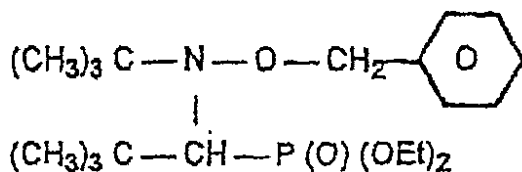
【化 6】



【請求項 5】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - ベン
ジルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマーのラジカル (共) 重合における重
合開始剤としての使用 :

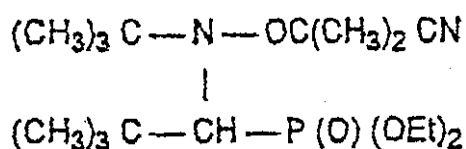
【化 10】



【請求項 6】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 -
シアノ - 1 - メチルエチルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマーのラジカル
(共) 重合における重合開始剤としての使用 :

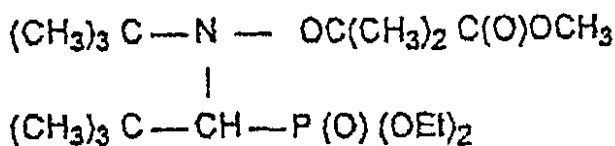
【化 11】



【請求項 7】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 -
メチル - 1 - メトキシカルボニルエチルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマ
ーのラジカル (共) 重合における重合開始剤としての使用 :

【化 12】



【請求項 8】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 -
メトキシカルボニルエチルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマーのラジカル
(共) 重合における重合開始剤としての使用 :

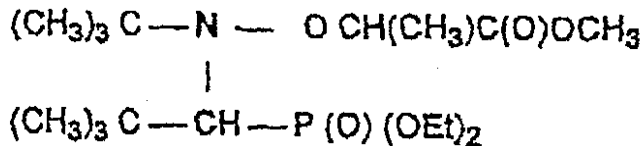
10

20

30

40

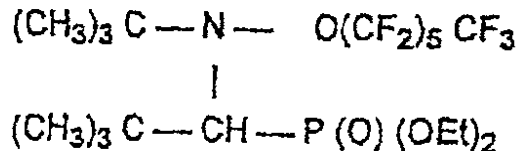
【化 1 3】



【請求項 9】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - ペルフルオロヘキシルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマーのラジカル（共）重合における重合開始剤としての使用：

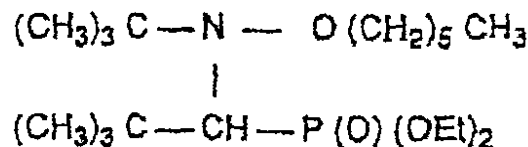
【化 1 4】



【請求項 1 0】

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - ヘキシルヒドロキシルアミンの、少なくとも一種のモノマーのラジカル（共）重合における重合開始剤としての使用：

【化 1 5】



【請求項 1 1】

上記モノマーがスチレン、メチルアクリレートまたはブチルアクリレートである請求項 5 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はラジカル重合開始剤として使用可能な、β 亜燐酸ニトロキシドから得られる置換基を 3 つ有する α , β , β - ヒドロキシルアミン（以下、β 亜燐酸ニトロキシドまたはアルコキシアミンという）に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

(2 , 2 , 6 , 6 , - テトラメチルピペリジニル) - N - オキシド (T E M P O) から得られるようなアルコキシアミンを高分子の製造で用いる方法は多くの刊行物に記載されている。

H a w k e r C . J . 達（高分子、1 9 9 6 年、第 2 9 巻、5 2 4 5 - 5 2 5 4 頁）には、(2 , 2 , 6 , 6 , - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ) メチルベンゼンのような T E M P O から得られるアルコキシアミンをスチレンのラジカル重合開始剤として重合制御に使用し、多分散指数の低い厳密に定義されたポリマーを得る方法が開示されている。さらに、A I B N またはベンゾイルペルオキシド等の従来の開始剤を T E M P O の存在下で使用した時に得られる速度とほぼ同じ重合速度であることも確認している。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

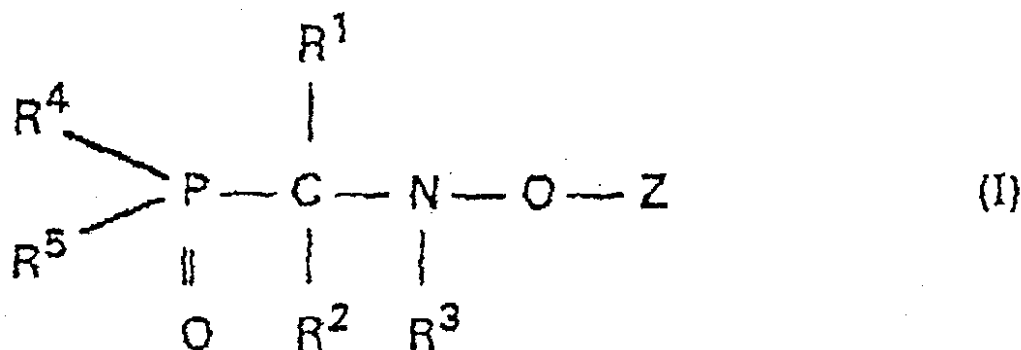
本発明者は、β 亜燐酸ニトロキシドから得られるアルコキシアミンをラジカル重合可能な少なくとも一種のモノマーの（共）重合開始剤として使用することによって多分散性を正確に制御でき、しかも、（共）重合速度を速くすることができることを見出した。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明の対象は、下記化学式(I)の化合物にある：

【化17】



10

【0005】

〔ここで、

R^1 および R^2 は水素原子、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖のアルキル基、アリール基または炭素数が10以下のアラルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、あるいは、 R^1 と R^2 とが互いに結合して R^1 および R^2 を含む炭素原子の環を形成し、この環は R^1 および R^2 の炭素原子を含めて炭素数が3～8であり、

R^3 は直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和の炭素数が1～30の炭化水素基を表し、少なくとも1つの環を含むことができ、

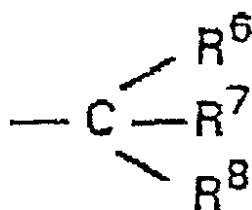
20

R^4 および R^5 は炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ペルフルオロアルキル基、アラルキル基またはチオアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、あるいは R^4 と R^5 とが互いに結合して燐原子を含む環を形成し、この複素環は炭素数が2～6で、1つ以上の酸素または硫黄原子をさらに含むことができ、

Zは CF_3 、 $(CF_2)_5-$ 、 $(CH_3)_2C(CN)-$ または下記化学式の基である：

【0006】

【化18】



30

【0007】

〔ここで、 R^6 、 R^7 および R^8 は水素原子、シアノ基またはシクロアルキル基、 $-(CH_2)_n-C(O)OR^9$ 基（ここで、 R^9 は炭素数1～6の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 $n=0\sim6$ ）を表し、互いに同一でも異なってもよい〕

【0008】

40

化学式(I)の化合物の中で、特に好ましいものは $R^1=H$ 、 $R^2=R^3=(CH_3)_3C-$ 、 $R^4=R^5=CH_3CH_2O-$ 、 $Z=(CH_3)_2C(CN)-$ （ $R^6=R^7=CH_3-$ 、 $R^8=NC-$ ）、 $CH_3OC(O)C(CH_3)_2-$ （ $R^6=R^7=CH_3-$ 、 $R^8=-(CH_2)_nC(O)OR^9$ （ここで $n=0$ 、 $R^9=-CH_3$ ）； $CH_3OC(O)CH(CH_3)-$ （ $R^6=H$ 、 $R^7=CH_3-$ 、 $R^8=-(CH_2)_nC(O)OR^9$ （ここで $n=0$ および $R^9=-CH_3$ ））； $C_6F_{13}-$ である化合物である。

【0009】

化学式(I)のアルコキシアミンは文献に記載の方法で製造できる。最も一般的な方法は炭素を含むラジカルとニトロキシドラジカルとのカップリングを含む。この炭素を含むラジカルZは文献に記載の種々の方法、例えばアゾ化合物の分解、適当な基材からの水素

50

原子の除去、オレフィンへのラジカル付加で発生させることができる。このラジカル Z[・]は有機金属化合物、例えば Hawker C. J. 達の高分子、1996年、第29巻、5245 - 5254 頁に記載の有機マグネシウム成分 Z - MgX から発生させるか、Doctra Greszta 達の高分子、1996年、第29巻、7661 - 7670 頁に記載の ATRA (原子移動ラジカル付加) 反応で CuCl / ピピリジン等の有機金属系の存在下でのハロ誘導体 Z - X から発生させることもできる。

【0010】

これらの方法の中で、化学式 (I) の化合物の製造に用いるのに好ましい方法は ATRA 反応を含む方法である。この方法は、CuBr / ピピリジン等の有機金属触媒系の存在下および溶媒媒体中で原子または原子団を別の分子に移動させることにある。

一般に用いられる操作では CuBr / ピピリジン等の有機金属錯体を有機溶媒、好ましくはベンゼンまたはトルエン等の芳香族溶媒に溶解し、次いでこの溶液に化合物 ZX と β 亜燐酸ニトロキシドとを導入する。次いで、反応混合物を 20 ~ 70 の温度で少なくとも 48 時間またはそれ以上攪拌する。次いで、沈殿物を濾過し、エーテル等の溶媒で洗浄した後、5 重量 % の CuSO₄ 水溶液、次いで水で洗浄する。

MgSO₄ で乾燥させた後、溶媒を減圧蒸発させる。

【0011】

本発明の化学式 (I) のアルコキシアミンおよび Z の R⁶、R⁷ および R⁸ が炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、互いに同一でも異なってもよい化学式 (I) のアルコキシアミンはラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を有する任意のモノマーを (共) 重合するのに用いることができる。化学式 (I) の中で好まし化合物は R¹ = H、R² = R³ = (CH₃)₃C -、R⁴ = R⁵ = CH₃CH₂O - で、Z が C₆H₅CH₂ -、(CH₃)₂C(CN) -、CH₃OC(O)C(CH₃)₂ -、CH₃OC(O)CH(CH₃) -、C₆F₁₃ -、C₆H₅CH(CH₃) -、C₆H₅C(C₆H₅)₂ -、C₆H₁₂ - および CH₃(CH₂)₅ - の中の 1 つの基に対応する化合物である。

(共) 重合はモノマーを考慮に入れて当業者に公知の通常の下で行う。モノマーは芳香族ビニルモノマー (スチレンまたは置換スチレン)、ジエン、アクリルモノマー、例えばメチルアクリレートまたはブチルアクリレートまたはメタクリルモノマーにすることができる。塩化ビニル、二フッ化ビニリデンまたはアクリロニトリル等のモノマーにすることもできる。

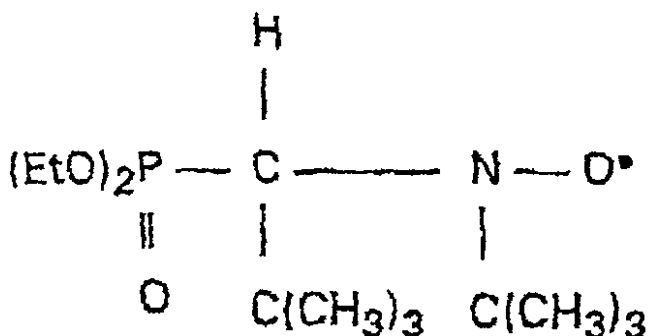
アルコキシアミン (1) は用いるモノマーの 0.005 ~ 5 重量 % の比率で (共) 重合媒体に導入するのが有利である。

【0012】

【実施例】

以下の実施例では下記化学式の β 亜燐酸ニトロキシドを DEPN で表す：

【化 19】



【0013】

この化合物は国際特許 WO 96 / 24620 号に記載の手順に従ってジエチル 2, 2 - ジメチル - 1 - (1, 1 - ジメチルエチルアミノ) プロピルホスホネートをメタクロロ過安息香酸を用いて酸化することで得られる。得られた化合物は元素分析および ¹H、¹³C、³¹P および ¹⁹F NMR で特徴付けた。

NMRスペクトルはBruker AC100で得た(^1H 、100 MHz; ^{31}P 、40.53 MHz; ^{19}F 、94.22 MHz; ^{13}C 、25.18 MHz)。

化学シフト δ はプロトンおよび炭素の場合はテトラメチルシラン(内部基準)に対して、
 燐の場合は85% H_3PO_4 (外部基準)に対して、フッ素の場合はトリフルオロ酢酸に
 対してのppmで示す。

【0014】

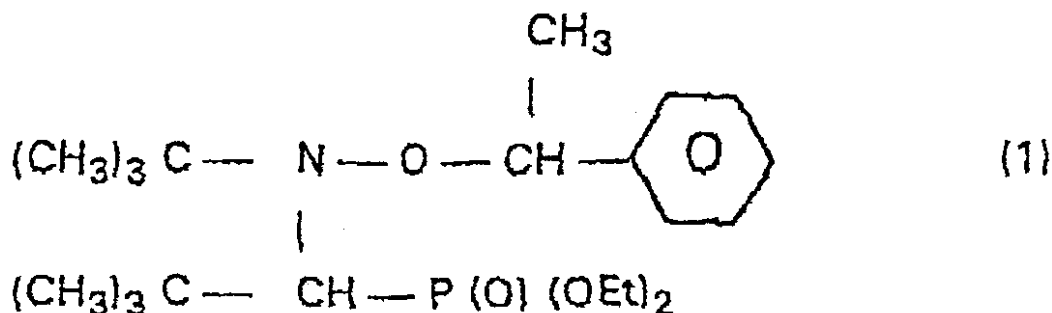
実施例1

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - フ
 エニルエチルヒドロキシルアミン(1)の合成:

【0015】

10

【化20】



20

【0016】

アルゴンでパージされた100ml容のシュレンク(Schenk)管に0.57gのCuBr₄(4mmol)と、1.25gの2,2-ビピリジン(8mmol)とを導入する。
 0.74gの(1-プロモ-エチル)ベンゼン(4mmol)と、0.68gの86%DEPN(2mmol)を9mlの無水トルエンに溶解したものとを添加する。この混合物を室温で48時間攪拌下で反応させる。反応混合物をシーライト(celite)に通して濾過する。濾液を5%硫酸銅水溶液、次いで水で洗浄する。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、次いで溶媒を蒸発させる。シリカカラムクロマトグラフィーで生成物を精製する(溶離剤として6/4ペンタン/エーテルを用いる)。2つのジアステレオ異性体の形で0.75gの化合物(1)(収率=95%)が得られる。ジアステレオ異性体の比は64/36(23.14および24.36ppm(I/II=64/36)でのシグナルを積分して粗混合物の ^{31}P スペクトルで求めた)。

30

分析結果は下記の通り:

【0017】

【化21】

異性体 I:

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 23.14

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.88 (t, $J_{\text{H-H}}=7.2\text{Hz}$, 3H); 1.21

-1.27 (m, 21H); 1.55 (d, $J_{\text{H-H}}=6.6\text{Hz}$, 3H) (s, 9H);

3.40 (d, $J_{\text{H-P}}=26\text{Hz}$, 1H); 3.18-3.40 and 3.70-4.05 (m, 4H);

5.22 (q, $J_{\text{H-H}}=6.6\text{Hz}$, 1H); 7.24-7.47 (m, 5H).

10

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.23 (2d, $J_{\text{C-P}}=7\text{Hz}$, CH_3CH_2),

21.18 (s, CH_3CH), 28.19 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CH}$), 30.63 (d, $J_{\text{C-P}}=$

7Hz, $\text{CH}_3\text{-CN}$), 35.33 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, C-CH-P), 58.58 (d, $J_{\text{C-P}}=$

7.5Hz, C=CH_3), 61.4 (d, $J_{\text{C-P}}=7\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 70.06 (d, $J_{\text{C-P}}=$

138.5 Hz, CH-P), 78.36 (s, CH-O), 127.33 (s, CH ar),

127.81 (s, CH ar), 127.88 (s, CH ar), 143.31 (s, C ar).

20

微量分析 ($\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$): %

計算値 C 63.12; H 9.59; N 3.51. %

実験値 C 63.01; H 9.60; N 3.42.

【 0 0 1 8 】

【 化 2 2 】

異性体 II:

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 24.36. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.82

(s, 9H); 1.22 (s, 9H); 1.29 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.0\text{Hz}$, 3H); 1.32
(t, $J_{\text{H-H}} = 7.0\text{Hz}$, 3H); 1.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.7\text{Hz}$, 3H); 3.32 (d,
 $J_{\text{H-P}} = 26.2\text{Hz}$, 1H); 3.9-4.2 and 4.3-4.4 (m, 4H); 4.97 (q,
 $J_{\text{H-H}} = 6.8\text{Hz}$, 1H); 7.17-7.3 (m, 5H).

10

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.24 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.1\text{Hz}$, CH_3CH_2),
16.71 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.2\text{Hz}$, CH_3CH_2), 24.00 (s, CH_3CH), 28.50 (s,
 $\text{CH}_3\text{-C-CH}$), 30.12 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.7\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-N}$), 35.37 (d, $J_{\text{C-P}} =$
5.8Hz, $\text{C-C}_{\text{H-P}}$), 58.80 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.4\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 61.10 (s, C-
N), 61.56 (d, $J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 69.84 (d, $J_{\text{C-P}} = 138.4\text{Hz}$,
 CH-P), 85.23 (s, CH-O), 126.96 (s, CH ar), 127.08 (s,
CH ar), 127.95 (s, CH ar), 145.36 (s, C ar).

20

微量分析 ($\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$): %

計算値 C 63.12; H 9.59; N 3.51. %

実験値 C 63.05; H 9.51; N 3.50.

【0019】

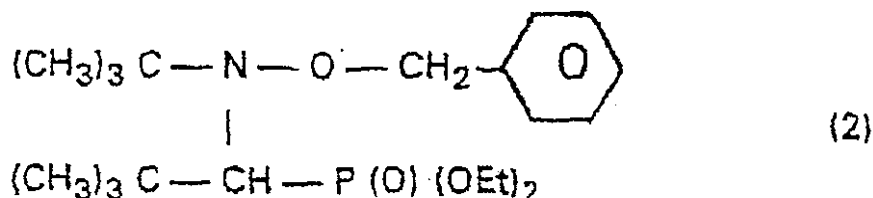
実施例 2

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - ベンジ
ル - ヒドロキシルアミン (2) の合成 :

30

【0020】

【化23】



【0021】

40

実施例 1 と同じ操作を行う。用いた化合物は臭化ベンジル (1 . 0 3 g 、 6 m m o l) 、
 CuBr (0 . 8 6 g 、 6 m m o l) 、 2 , 2 - ピリジン (1 . 8 7 g , 1 2 m m o l) 、
7 2 % D E P N (1 . 2 3 g , 3 m m o l) 、ベンゼン (1 6 m l) である。シリカ
カラムクロマトグラフィー (7 / 3 ペンタン / 酢酸エチル溶離剤) で生成物を精製する。
融点が 6 8 ~ 7 0 の白色固体の形で 0 . 4 6 g の化合物 (2) (収率 = 4 0 %) が得ら
れる。

分析結果は下記の通り :

【0022】

【化24】

微量分析 ($C_{20}H_{36}NO_4P$):

% 計算値: C 62.32; H 9.41; N 3.63

% 実験値: C 62.52; H 9.27; N 3.18.

^{31}P NMR ($CDCl_3$): δ 23.38

1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.01 (t, $J_{H-H}=7Hz$, 3H), 1.17

(s, 9H), 1.20 (s, 9H), 1.23 (t, $J_{H-H}=7Hz$, 3H), 3.26 (d,

10

$J_{H-P}=24.3Hz$, 1H), 3.45-3.8 and 3.85-4.2 (m, 4H), 4.56

(d, $J_{H-H}=9.3Hz$, 1H), 5.21 (d, $J_{H-H}=9.5Hz$, 1H), 7.27.5

(m, 5H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 16.18 (d, $J_{C-P}=7.1 Hz$,

CH_3CH_2), 16.31 (d, $J_{C-P}=5.8Hz$, CH_3CH_2), 27.74 (s, CH_3-C-

CH), 30.10 (d, $J_{C-P}=6.34Hz$, CH_3-C-N), 35.26 (d, $J_{C-P}=$

20

5.4Hz, C-CH-P), 58.72 (d, $J_{C-P}=7.3Hz$, CH_2), 61.56 (d,

$J_{C-P}=7.0Hz$, CH_2-O), 61.97 (s, C-N), 69.64 (d, $J_{C-P}=140Hz$,

$CH-P$), 77.79 (s, CH_2-O), 127.65 (s, CH ar), 127.95 (s,

CH ar); 129.56 (s, CH ar), 136.79 (s, C ar).

【0023】

実施例 3

30

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - シ
アノ - 1 - メチルエチルヒドロキシルアミン (3) の合成 :

【0024】

【化25】

$(CH_3)_3 C - N - OC(CH_3)_2 CN$

|

(3)

$(CH_3)_3 C - CH - P(O)(OEt)_2$

【0025】

実施例 1 と同じ操作を行う。用い例えば化合物は 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニトリル (0 . 8 9 g , 6 mmol)、CuBr (0 . 8 6 g , 6 mmol)、2 , 2 - ビピリジン (1 . 8 7 g , 12 mmol)、72 % DEPN (1 . 23 g , 3 mmol)、ベンゼン (16 ml) である。シリカカラムクロマトグラフィー (5 / 5 ペンタン / 酢酸エチル溶離剤) で生成物を精製する。0 . 77 g の化合物 (3) (収率 = 73 %) が得られる。

40

2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニトリルはイソブチロニトリルを N - ブロモコハク酸イミドで臭素化し、 CCl_4 を還流して調製する。

分析結果は下記の通り :

【0026】

【化26】

50

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 23.04

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.25-1.37: m, 1.72 (s, 3H),
1.89 (s, 3H), 3.38 (d, $J_{\text{H-P}}=24.3$ Hz, 1H), 3.8 and 4.4
(m, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.25 (d, $J_{\text{C-P}}=6.6\text{Hz}$,
 CH_3CH_2), 16.68 (d, $J_{\text{C-P}}=5.4\text{Hz}$, CH_3CH_2), (s, $\text{CH}_3\text{-C-CH}$),
28.86 (s, $\text{CH}_3\text{-C-O}$), 29.07 (s, $\text{CH}_3\text{-C-O}$), 30.50 (d, $J_{\text{C-P}}=$
5.5Hz, CH_3), 36.16 (d, $J_{\text{C-P}}=5.5\text{Hz}$, C-CH-P), 59.20 (d, $J_{\text{C-P}}=$
7.3Hz, CH_2), 61.61 (d, $J_{\text{C-P}}=5.9\text{Hz}$, CH_2), (s, C-N), 69.84
(d, $J_{\text{C-P}} = 138.8\text{Hz}$, CH-P), 77.78 (s, C-CN), 121.21 (s,
CN).

10

【 0 0 2 7 】

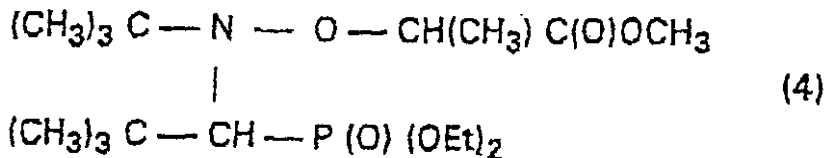
20

実施例 4

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - メ
トキシカルボニルメチルエチルヒドロキシルアミン (4) の合成 :

【 0 0 2 8 】

【 化 2 7 】



30

【 0 0 2 9 】

実施例 1 と同じ操作を行う。用いた化合物はメチル 2 - ブロモプロピオネート (1 g、6
mmol)、 CuBr (0.86 g、6 mmol)、2, 2 - ピピリジン (1.87 g,
12 mmol)、86 % DEPN (1.08 g, 3 mmol)、ベンゼン (16 ml) で
ある。シリカカラムクロマトグラフィー (5 / 5 ペンタン / 酢酸エチル溶離剤) で生成物
を精製する。1.07 g の化合物 (4) が 56 / 44 の比の 2 つのジアステレオ異性体の
形で得られる (収率 = 93 %)。

56 / 44 の比のジアステレオ異性体の比は 23.55 および 22.96 ppm (I / I
I = 56 / 44) でのシグナルを積分して粗混合物の ^{31}P スペクトルで求めた。

分析結果は下記の通り :

40

【 0 0 3 0 】

【 化 2 8 】

異性体 I:

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 23.55.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.10 (s, 9H); 1.16 (s, 9H);
1.30 (t, $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$, 6H); 1.50 (d, $J_{\text{H-P}}=7\text{Hz}$, 3H); 3.28 (d,
 $J_{\text{H-P}}=25.3\text{Hz}$, 1H); 3.70 (s, 3H); 3.9-4.3 (m, 4H); 4.60
(q, 1H).

10

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.18 (d, $J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$,
 CH_3CH_2), 16.48 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, CH_3CH_2), 19.09 (s, CH_3CH),
27.83 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CH}$), 29.57 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, CH-C-N), 35.53
(d, $J_{\text{C-P}}=5\text{Hz}$, C-CH-P), 51.34 (s, O-CH_3), 58.73 (d, $J_{\text{C-P}}$
 $=7.4\text{Hz}$, CH_2), 61.59 (s, C-N), 61.77 (d, $J_{\text{C-P}}=6.6\text{Hz}$, CH_2),
69.62 (d, $J_{\text{C-P}}=139.4\text{ Hz}$, CH-P), 82.38 (s, CH-O), 174.33
(s, C=O).

20

微量分析 ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{P}$): % 計算値 C 53.51; H 9.52, N 3.67.. %
実験値 C 53.50; H 9.49; N 3.55.

【 0 0 3 1 】

【 化 2 9 】

異性体 II: ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 22.96. ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.13 (s, 9H); 1.16 (s, 9H);1.27 and 1.29 (2t, $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$, 6H); 1.47 (d, $J_{\text{H-H}}=7\text{Hz}$, 3H);3.36 (d, $J_{\text{H-P}}=26.4\text{Hz}$, 1H); 3.70 (s, 3H); 3.85-4.3

(m, 4H); 4.65 (q, 1H).

10

 ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.32 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, CH_3CH_2),16.66 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, CH_3CH_2), 17.99 (s, CH_3CH), 28.09 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CH}$), 30.35 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-N}$), 37.47 (d, $J_{\text{C-P}}=$ 5Hz, C-CH-P), 51.54 (s, O-CH_3), 59.02 (d, $J_{\text{C-P}}=7.7\text{Hz}$, CH_2), 61.51 (s, C-N), 61.97 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, CH_2), 69.39 (d, $J_{\text{C-P}}=139.6\text{ Hz}$, CH-P), 77.10 (s, CH-O), 173.23 (s, C=O).

20

微量分析 ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{P}$): % 計算値 C 53.51; H 9.52, N 3.67. %

実験値 C 53.39; H 9.34; N 3.50.

【0032】

実施例 5

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - メチル - 1 - メトキシカルボニルエチルヒドロキシルアミン (5) の合成 :

【0033】

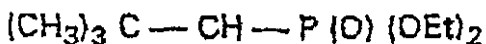
30

【化30】



|

(5)



【0034】

実施例 1 と同じ操作を行う。用いた化合物はメチル 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオネート (1 . 0 9 g , 6 mmol)、 CuBr (0 . 8 6 g , 6 mmol)、2 , 2 - ビピリジン (1 . 8 7 g , 1 2 mmol)、8 6 % DEPN (1 . 0 8 g , 3 mmol)、ベンゼン (1 6 ml) である。シリカカラムクロマトグラフィー (5 / 5 ペンタン / 酢酸エチル溶離剤) で生成物を精製する。0 . 4 7 g の化合物 (5) (収率 = 4 3 %) が得られる。

40

2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオネートはメタノールを 2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニル臭化物と反応させて調製する。

【0035】

【化31】

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 24.46.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.10 (s, 9H); 1.17 (s, 9H);

1.28 (m, 6H); 1.57 and 1.63 (2s, 6H); 3.24 (d, $J_{\text{H-P}} = 26\text{Hz}$, 1H); 3.67 (s, 3H); 3.9-4.3 (m, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 18.75 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.9\text{Hz}$, CH_3CH_2), 16.11 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.9\text{Hz}$, CH_3CH_2), 22.60 (s, $\text{CH}_3\text{-C-O}$), 26.79 (s, $\text{CH}_3\text{-C-O}$), 27.71 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CH}$), 29.39 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.7\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-N}$), 35.44 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.6\text{Hz}$, C-CH-P), 51.33 (s, O-CH_3), 58.11 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.2\text{Hz}$, CH_2), 61.29 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.4\text{Hz}$, CH_2), 61.68 (s, C-N), 69.67 (d, $J_{\text{C-P}} = 136.8\text{Hz}$, CH-P), 83.61 (s, CH-O), 175.11 (s, C=O).

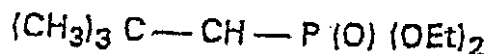
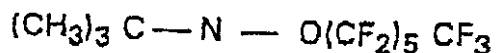
【0036】

実施例 6

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - ペルフルオロヘキシルヒドロキシルアミン (6) の合成 :

【0037】

【化32】



(6)

【0038】

実施例 1 と同じ操作を行うが、反応を 60 で行う。用いた化合物はペルフルオロヘキシル沃化物 (1 . 3 4 g 、 3 mmol) 、 CuBr (0 . 4 3 g 、 3 mmol) 、 2 , 2 - ピピリジン (0 . 9 4 g , 6 mmol) 、 72%DEPN (0 . 6 1 g , 1 . 5 mmol) 、 ベンゼン (10 ml) である。シリカカラムクロマトグラフィー (7 / 3 ペンタン / 酢酸エチル溶離剤) で生成物を精製する。0 . 5 0 g の化合物 (6) が得られる。

分析結果は下記の通り :

【0039】

【化33】

10

20

30

微量分析 : $C_{19}H_{29}F_{13}NO_4P$:

% 計算値 : C 37.20; H 4.77; N 2.28

% 実験値 : C 37.18; H 4.76; N 2.21

^{31}P NMR ($CDCl_3$): δ 20.65

1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.19 (s, 9H), 1.22 (s, 9H),

1.31 (t, 6H), 3.51 (d, $J_{H-P}=30Hz$, 1H), 4.10 (m, 4H).

10

^{19}F NMR: ($CDCl_3$)

δ - 126.61 (m, C_5F_2 , 2F)

- 123.47-122.66 (m, 6F, C_2F_2 , C_3F_2 , C_4F_2)

- 81.40 (t, 3F, $J_{FF}=9Hz$, CF_3)

- 83.94 (dt, 1F, $J_{FA-FB}=143.3Hz$, $J_{FF}=12.9$
Hz, FA)

20

- 78.66 (dt, 1F, $F_{FA-FB}=152.8Hz$, $J_{FF}=9Hz$,
FB)

^{13}C NMR: ($CDCl_3$)

δ - 16.20 (t, $J_{C-P}=7.4Hz$, CH_3-CH_2)

- 27.73 (s, CH_3-C-CH)

- 30.35 (d, $J_{CP} = 3.72Hz$, CH_3-C-N)

30

- 36.33 (d, $J_{C-P}=2.5Hz$, CH_3-CH)

- 60.66 (d, $J_{CP} = 7.55Hz$, CH_3-CH_2-O)

- 61.63 (d, $J_{CP} = 7.04Hz$, CH_3-CH_2-O)

- 63.91 (s, C-N)

- 67.46 (d, $137.2Hz = J_{CP}$; CH-P)

- 105.2-121.9 (m, CF_2 and CF_3)

40

- 127.8-133.9 (m, CF_2)

【 0 0 4 0 】

実施例 7

N - tert-ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジエチルプロピル - O - 1 - ヘ
キシルヒドロキシルアミン (7) の合成 :

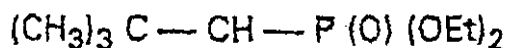
【 0 0 4 1 】

【 化 3 4 】



|

(7)



【0042】

アルゴンでパージされた100ml容のSchenk管に1.03gの94%DEPN(3.3mmol)と、ナトリウム/ベンゾフェノンを用いて予備蒸留したTHF30mlとを導入する。この溶液を-90℃まで冷却し、0.6mlの2.5Mヘキシルリチウムヘキサン(1.5mmol)溶液を隔壁を介するシリンジによって一滴ずつ添加する。反応混合物を緩やかに室温に戻し、次いで飽和NH₄Cl溶液で加水分解する。この水相をエーテルを用いて3回抽出する。抽出された有機相を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで溶媒を蒸発させる。シリカカラムクロマトグラフィーで75/25ペンタン/酢酸エチル溶離剤を用いて生成物を精製する。0.36gの化合物(7)(収率=59%)が得られる。

10

【0043】

【化35】

³¹P NMR (CDCl₃): δ 83.72

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H); 1.13 and 1.15

20

(2s, 18 H), 1.25-1.32 (m, 12H), 1.52-1.55 (m, 2H), 3.21

(d, J_{H-P}=24Hz, 1H), 3.60 (q, 1H), 3.92-4.17 (m, 5H).

¹³C NMR: (CDCl₃): δ 14.03 (s, CH₃), 16.29 (d,

J_{C-P}=6.2Hz, CH₃CH₂), 16.63 (d, J_{C-P}=5.8Hz, CH₃CH₂), 22.61

(s, CH₂), 25.70 (s, CH₂), 27.74 (s, CH₃-C), 28.61 (s,

CH₂), 29.90 (d, J_{C-P}=6.5Hz, CH₃-C-N), 31.87 (s, CH₂),

30

35.31 (d, J_{C-P}=5.8Hz, CH₃-C-CH), 58.80 (d, J_{C-P}=7.3Hz,

CH₂), 61.40 (d, J_{C-P}=6.51Hz, CH₂-O), 61.60 (C-N), 69.59

(d, J_{C-P}=139.8Hz, CH-P), 76.45 (s, CH₂-O).

微量分析 (C₁₉H₄₂NO₄P): % 計算値 C 60.11; H 11.16; N 3.69

% 実験値 C 60.10; H 11.22; N 3.62.

【0044】

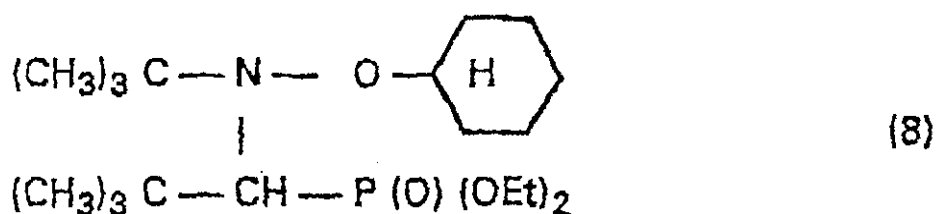
40

実施例 8

N-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-シクロヘキシルヒドロキシルアミン(8)の合成:

【0045】

【化36】



【0046】

実施例7と同じ操作を行う。用いた化合物は94%DEPN(1.03g, 3.3mmol)、シクロヘキシルマグネシウム臭化物(0.75mlの2Mエーテル溶液、1.5mmol)、THF(30ml)である。シリカカラムクロマトグラフィー(75/25ペンタン/エーテル溶離剤)で生成物を精製する。0.42gの化合物(8)(収率=75%)が白色固体の形で得られる。

【0047】

【化37】

 ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 23.57

 ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.10 (t, 9H); 1.15 (s, 9H),

1-1.15 (m, 4H), 1.27 and 1.30 (2t, 6H); 1.56-1.8 (m,

4H); 2.05-2.4 (m, 2H); 3.37 (d, $J_{\text{H-P}}=26.8\text{Hz}$, 1H); 3.87-

4.28 (m, 5H).

 ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 16.37 (d, $J_{\text{C-P}}=9.2\text{Hz}$,

 CH_3CH_2), 16.41 (d, $J_{\text{C-P}}=9.9\text{Hz}$, CH_3CH_2), 24.95 (s, CH_2),
25.21 (s, CH_2), 26.30 (s, CH_2), 28.18 (s, $\text{CH}_2\text{-C}$), 30.84
(d, $J_{\text{C-P}}=5.85\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-N}$), 31.99 (s, CH_2), 32.42 (s,

 CH_2), 35.32 (d, $J_{\text{C-P}}=5.5\text{Hz}$, C-CH-P), 58.80 (d, $J_{\text{C-P}}=$
7.4Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 60.50 (s, C-N), 61.48 (d, $J_{\text{C-P}}=6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-}$
O), 69.66 (d, $J_{\text{C-P}}=138.8\text{Hz}$, CH-P), 79.67 (s, HC-O).微量分析 ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{P}$):

% 計算値 C 60.43; H 10.69; N 3.71

% 実験値 C 60.41; H 10.75; N 3.65.

【0048】

実施例9

実施例1で作ったN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミン(1)のスチレン重合開始剤として使用:

反応成分:

スチレンは減圧下で予め蒸留する。

重合:

ガス入口を備えた三つ口フラスコにスチレン(4.93gすなわち0.047mol)と化合物(1)(0.0952gすなわち $2.38 \times 10^{-4}\text{mol}$)とを導入する。次いで、混合物をアルゴンをバブリングして20分間脱気した後、サーモスタットで維持され

10

20

30

40

50

る油浴中で123に加熱する。反応全体を通して、媒体は不活性雰囲気下で磁気棒で攪拌する。脱気されたシリンジを用いて一定間隔でサンプルを取る。

【0049】

分析：

数平均分子量 (M_n) および多分散指数 (I_p) は立体除外クロマトグラフィー (SEC) で測定した。

クロマトグラムはSP8810ポンプ、Shodex RE-61RI示差屈折計と2つのPigel混合Dカラム (溶離剤: THF、30) を備えたSpectra physicsを用いて記録した。較正は標準ポリスチレンのサンプルを用いて行った。

変換率はサンプルの乾燥固形分を測定して求めた。

全変換率での理論量は常に $M_{nth} = 19800 \text{ g/mol}$ である。

結果は〔表1〕に示す。

【0050】

〔表1〕

時間 (分)	$M_{n_{exp}}$ (g/mol)	I_p	変換率 (%)	M_{nth} (g/mol)	$\ln[M]_0 / [M]_t$
30	5049	1.33	24.2	4792	0.27
60	7429	1.26	36.7	7266	0.45
90	8906	1.26	47.3	9376	0.64
120	10515	1.24	56.8	11251	0.83
150	12157	1.24	63.5	12578	1.00
180	13002	1.24	69	13677	1.17
210	13624	1.25	74.1	14677	1.35
240	14114	1.25	80.6	15972	1.64
270	14200	1.24	83.1	16455	1.77

【0051】

これらの結果から下記の2つの反応速度曲線が得られる。

図1は $\ln[M]_0 / [M]_t$ を時間の関数で表し、図2は M_n を変換率の関数で表している。

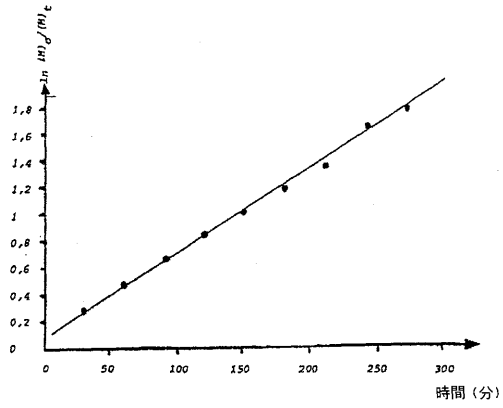
各点が正確に直線上に整合し、多分散指数 (I_p) は低い。この特徴はラジカル重合が良く制御されていることを表している。

【図面の簡単な説明】

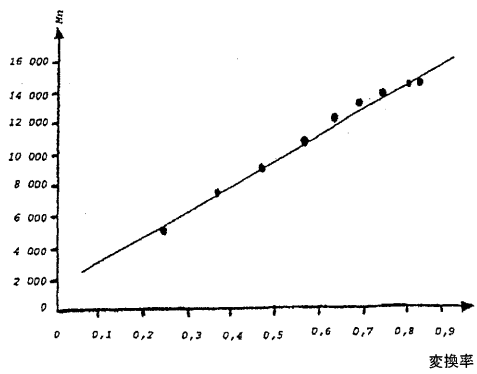
【図1】 $\ln[M]_0 / [M]_t$ を時間の関数で表したグラフ。

【図2】 M_n を変換率の関数で表したグラフ。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 トルド, ポール
フランス国 13004 マルセイユ ブルヴァール デュ ジャルダン ゾオロジック 7
- (72)発明者 リュス, ジャン - フランソワ
フランス国 34000 モンペリエ リュ サント - クロワ 9

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特開平11-171946(JP, A)
米国特許第05077329(US, A)
特開平01-100182(JP, A)
特開2000-044610(JP, A)
SHATZMILLER, S. et al, Syntheses of α -aminophosphonic acids from N-ethoxyiminium salts
. II, Liebigs Annalen der Chemie, 1993年, No.9, p.955-8
YAMADA, Y. et al, A new addition reaction of trialkyl phosphite and alkyl halide to nit
rone, Tetrahedron Letters, 1988年, Vol.29, No.6, p.663-6

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/40
C08F 4/00
C08F 12/04
C08F 20/18
CA/REGISTRY(STN)