

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4739678号
(P4739678)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 17/361 (2006.01)	C07C 17/361
C07C 19/08 (2006.01)	C07C 19/08
C07F 9/30 (2006.01)	C07F 9/30
C07F 9/38 (2006.01)	C07F 9/38
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 Z

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-584067 (P2003-584067)
(86) (22) 出願日	平成15年3月17日 (2003.3.17)
(65) 公表番号	特表2005-522511 (P2005-522511A)
(43) 公表日	平成17年7月28日 (2005.7.28)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/002744
(87) 国際公開番号	W02003/087111
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)
審査請求日	平成18年3月16日 (2006.3.16)
(31) 優先権主張番号	102 16 995.0
(32) 優先日	平成14年4月16日 (2002.4.16)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号	102 20 547.7
(32) 優先日	平成14年5月8日 (2002.5.8)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクトル ハフツング
Merck Patent Gesellschaft mit beschraenkter Haftung
ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 250
Frankfurter Str. 25
O, D-64293 Darmstadt,
Federal Republic of Germany
(74) 代理人 100102842
弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノハイドロペルフルオロアルカン、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノハイドロペルフルオロアルカンならびにビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩および/またはペルフルオロアルキルホスホン酸塩の合成方法であって、水および/または有機溶媒を含む反応媒体中における、少なくとも1種のアルカリ土類金属水酸化物、または、アルキルアンモニウム水酸化物、アリールアンモニウム水酸化物、アルキルアリールアンモニウム水酸化物、アルキルホスホニウム水酸化物、アリールホスホニウム水酸化物、アルキルアリールホスホニウム水酸化物、アルキルアミン、アリールアミン、アルキルアリールアミン、アルキルホスフィン、アリールホスフィン、およびアルキルアリールホスフィンからなる群から選択される少なくとも1種の有機塩基、あるいは、金属アルコキシド、金属アリールオキシド、金属アルキルチオキシド、金属アリールチオキシド、アルキル金属化合物、およびアリール金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機金属化合物による、一般式 I



式中、1 < n < 8、およびそれぞれの場合でmは、1、2または3を示す

で表される、少なくとも1種のペルフルオロアルキルホスホランの処理を含む、前記方法。

【請求項 2】

ペルフルオロアルキルホスホランが、一般式 Iにおいて、1 < n < 4である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ペルフルオロアルキルホスホランが、ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホラン、ジフルオロトリス(*n*-ノナフルオロブチル)ホスホラン、ジフルオロトリス(*n*-ヘプタフルオロプロピル)ホスホランおよびトリフルオロビス(*n*-ノナフルオロブチル)ホスホランからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

処理が、アルカリ土類金属水酸化物による処理である、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

アルカリ土類金属水酸化物が、水酸化バリウム、水酸化バリウムハ水和物および水酸化カルシウムからなる群から選択される、請求項4に記載の方法。 10

【請求項 6】

有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールからなる群から選択されるアルコールである、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

処理が、-10 ~ 100 の温度、および、ペルフルオロアルキルホスホランと、のアルカリ土類金属水酸化物、有機金属化合物または有機塩基とのモル当量比が1:3で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

処理が、50 ~ 150 の温度、および、ペルフルオロアルキルホスホランと、アルカリ土類金属水酸化物、有機金属化合物または有機塩基とのモル当量比が1:4で行われる、請求項1に記載の方法。 20

【請求項 9】

処理が、100 ~ 250 の温度、および、ペルフルオロアルキルホスホランと、アルカリ土類金属水酸化物、有機金属化合物または有機塩基とのモル当量比が1:5で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

請求項1に記載の処理により合成されたビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩および/またはペルフルオロアルキルホスホン酸塩からビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸および/またはペルフルオロアルキルホスホン酸を合成する方法であって、前記請求項1に記載の処理の反応混合物に対しビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩および/またはペルフルオロアルキルホスホン酸を単離することなく、または単離した後、酸により処理することを含む、前記方法。 30

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、モノハイドロペルフルオロアルカン、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩、およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩の合成方法に関し、それは好適な反応媒体中で少なくとも1種の塩基を伴って、少なくとも1種のペルフルオロアルキルホスホランの処理を少なくとも含む。

【0002】

モノハイドロペルフルオロアルカンは、しばらくの間知られており、様々な分野での広範な用途、とりわけ、オゾン層を破壊しない冷却剤として(WO 01/40400、WO 01/23494、W001/23491、W099/36485、W098/08913)、洗浄剤として(WO 01/32323)、マイクロエレクトロニクス分野のためのエッチャントの構成物質として(US 2001/0005637、US 6228775)、消火器中に(WO010/5468、Combust. Flame, 121, No. 3 (2000) 471 ~ 487頁、CN 1218702)、泡の発泡剤として(US 6225365、WO 01/18098)ならびに高分子材料および可能性のある麻酔剤の合成のため(Anesth. Analg (N.Y.), 79, No. 2 (1994), 245 ~ 251頁、T. H udlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, No. 1 (1992), 9 ~ 14頁)の用途が見出されている。

【0003】

例えばペントフルオロエタンなどのモノハイドロペルフルオロアルカンのいくつかは、メートルトンの規模で工業的にすでに製造されており、該製造は、一般的に、塩素化炭化水素の触媒的ハイドロフルオリネーション(hydrofluorination)が行われている(WO01/77048、EP 1052235)。

これらの合成の短所は、まずフッ化水素の比較的高温での使用に伴うリスクである。さらに該合成は、多少複雑な工程により、前もって調製しなくてはならない特別な触媒を必要とする。これらの合成の他の短所は、塩素を使う塩素化炭化水素の調製が、生態学的に疑わしく、および製造コストがさらに増大することである。最後に、ペントフルオロエタンの既知の合成方法が、長鎖のモノハイドロペルフルオロアルカン、例えば1-ハイドロノナフルオロブタンなどの合成に簡単には適合しない。

【0004】

さらに、特別なフッ素化剤、例えば、BrF₃(R. A. Devis, J. Org. Chem. 32 (1967), 3478頁)、XeF₂(JP2000/119201)、SF₄(G. Siegemund, Liebigs Ann. Chem., 1979, 1280頁)、E.R. Bissell, J. of Organic Chem., 29, (1964), 1591頁)、SbF₅(G.G. Belenki et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1972, 983頁)、Chem. Abstr. 77 (1972) 75296, A.F. Ermolov et al., Zh. Org. Khim., 17 (1981) 2239頁、J. Org. Chem. USSR (英訳), 17 (1981), 1999頁, US 2426172)、MoF₆(L.D. Shustov et al., Zh. Obshch. Khim., 53 (1983), 103頁)、J. Gen. Chem. USSR (英訳), 53 (1983), 85頁)、およびCoF₃(US6162955)などを用いて、ペントフルオロエタンを合成する他のいくつかの方法が知られている。

【0005】

しかしながら、上記の方法は、出発化合物とフッ素化剤自体が非常に高価であるために、工業的な意義を成し遂げていない。

それどころか、長鎖のモノハイドロペルフルオロアルカンの合成に対しては、わずかの方法しか知られていない。

【0006】

第1の方法によれば、モノハイドロペルフルオロアルカンは、ペルフルオロ化されたカルボン酸の塩(J.D. LaZerte et al., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 4525頁; R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 1548頁)、または対応するエステルの、例えば、ナトリウムエトキシドなどの強塩基を伴う処理で、脱炭酸反応により合成される。

もう一つの方法によれば、モノハイドロペルフルオロアルカンは、カルボニル炭素原子上にトリフルオロメチル基を有するペルフルオロ化されたケトンの、水溶性アルカリを伴う処理で合成される(L.V. Saloutina et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1984, No. 5, 1114~1116頁、Chem. Abstr. 101 (1984) 210504x)。これらの方法もまた、高価な出発物質の使用、および高温が必要である短所を有する。

【0007】

さらに、1-ハイドロ-n-ノナフルオロブタンは、例えば、メタノール中の亜鉛粉(T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, No. 1 (1992), 9~14頁)、ナトリウムメトキシド(J.L. Howell et al., J. of Fluorine Chem., 72, No. 1 (1995), 61~68頁)、高温での気相中の水素により(EP 6 32 001)、およびタリウム錯体の補助[TaCp₂(C₂H₄)H](P.H. Russel et al., Polyhedron 17, No. 7 (1998), 1037~1043頁)などの様々な還元剤を用いて、ペルフルオロブチルヨウ化物を還元することにより合成される。

【0008】

しかしながら、これらの方法は、同様に、比較的高価な製造方法のみにより、合成することができる、出発化合物のペルフルオロブチルヨウ化物から出発する短所を有する。

したがって、本発明の目的は、良好な収率でのモノハイドロペルフルオロアルカンの単純で安価な合成を可能とする方法を提供することである。モノハイドロペルフルオロアルカンは、好ましくは高純度で得られるべきである。他の目的は、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩を合成することである。

10

20

30

40

50

【0009】

この目的は、一般式 $C_n H F_{2n+1}$ 、ここで、 $1 \leq n \leq 8$ 、好ましくは $1 \leq n \leq 4$ であるモノハイドロペルフルオロアルカン、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩、およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩の合成であって、好適な反応媒体中に少なくとも1種の塩基を伴って、少なくとも1種のペルフルオロアルキルホスホランの処理を少なくとも含む、前記合成のための本発明による方法により達成される。

【0010】

本発明と一致して、本発明の方法によるモノハイドロペルフルオロアルカンの合成は、それぞれの場合に、ペルフルオロアルキルホスホラン、または2種もしくは3種以上のペルフルオロアルキルホスホランの混合物を用いて行うことができる。好ましくは、それぞれの場合、ただ1種のペルフルオロアルキルホスホランを、本発明による方法により反応させる。

10

【0011】

本発明による方法で用いられるペルフルオロアルキルホスホランは、当業者には既知の通常の方法により合成することができる。

ペルフルオロアルキルホスホランは、好ましくは、V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, No. 12 (1985), 2716~2720頁; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), 57~61頁、およびWO 00/21969に記載されているように、好適な出発化合物の電気化学的フッ素化により合成される。対応する記載は、参考文献として組み込まれ、開示の部分として見なされる。

20

【0012】

本発明による方法の好ましい態様には、一般式 I



ここで、 $1 \leq n \leq 8$ 、好ましくは $1 \leq n \leq 4$ であり、それの場合、 m は1、2または3を示す、

で表される前記一般式 I のペルフルオロアルキルホスホランの少なくとも1種の使用で構成される。

【0013】

特に好ましいペルフルオロアルキルホスホラン化合物は、ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホラン、ジフルオロトリス(n -ノナフルオロブチル)ホスホラン、ジフルオロトリス(n -ヘプタフルオロプロピル)ホスホランおよびトリフルオロビス(n -ノナフルオロブチル)ホスホランからなる群から選択される。

30

【0014】

ペルフルオロアルキルホスホラン化合物の、本発明方法による処理は、好ましくは、それぞれの場合に、1種のみの塩基を用いて行われる。しかしながら、勿論、本発明による方法で2種または3種以上の塩基の混合物を用いることも可能である。それらの塩基は、また、対応する溶媒和物の形態、好ましくは対応する水和物の形態、または当業者には既知の通常の付加物の形態でも用いることができる。

【0015】

モノハイドロペルフルオロアルカンの合成のための本発明による方法のさらに好ましい態様には、一般的には塩基(a)、好ましくは、無機塩基(b)または有機塩基(c)の使用で構成される。無機塩基(b)は、好ましくは、アルカリ金属水酸化物、およびアルカリ土類水酸化物からなる群から選択される。

40

【0016】

アルカリ金属水酸化物が、本発明による方法の塩基(b)として用いられる場合、これは好ましくは、水酸化リチウム、水酸化リチウム-水和物、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群から選択することができる。

アルカリ土類金属水酸化物が、本発明による方法の塩基(b)として用いられる場合、これは好ましくは、水酸化バリウム、水酸化バリウム-水和物および水酸化カルシウムからなる群から選択することができる。

50

【0017】

モノハイドロペルフルオロアルカンの合成のための本発明による方法は、同様に好ましくは、有機塩基(c)または有機金属化合物を使用して行うことができる。塩基(c)は、好ましくは、アルキルアンモニウム水酸化物、アリールアンモニウム水酸化物、アルキルアリールアンモニウム水酸化物、アルキルホスホニウム水酸化物、アリールホスホニウム水酸化物、アルキルアリールホスホニウム水酸化物、アルキルアミン、アリールアミン、アルキルアリールアミン、アルキルホスフィン、アリールホスフィン、およびアルキルアリールホスフィンからなる群から選択することができる。

【0018】

好ましい有機金属化合物は、金属アルコキシド、好ましくは、アルカリ金属アルコキシド、金属アリールオキシド、金属アルキルチオキシド、金属アリールチオキシド、アルキル金属化合物、アリール金属化合物およびグリニヤール試薬からなる群から選択することができる。

10

【0019】

塩基の上記のクラスの一つがアルキル基を含有する場合、これは好ましくは、1~4個の炭素原子を含有する。対応する塩基が2種または3種以上のアルキル基を含有する場合、これらは、それぞれの場合、同一または異なってよく、同一のアルキル基が好ましい。

【0020】

塩基の上記のクラスの1つがアリール基を含有する場合、これは好ましくは、無置換または少なくとも一置換フェニル基であることができる。

20

【0021】

本発明による方法で、アルカリ金属アルコキシドが塩基として用いられる場合、これは好ましくは、ナトリウムから誘導され、および好ましくは1~3個の炭素原子を有することができる。

【0022】

本発明による方法の使用に対し、好適な溶媒は、これらが、それぞれの塩基または得られるそれぞれのモノハイドロペルフルオロアルカンと、不可逆化学反応を起こさなければ、当業者に既知である通常の反応媒体である。

【0023】

本発明による方法のさらに好ましい態様には、反応媒体は水であり、所望により、1種または2種以上の有機溶媒と混合され、ここで、例えば水および炭化水素の混合物などの2相系も、本発明に従って含まれる。

30

【0024】

モノハイドロペルフルオロアルカンの合成のための本発明による方法は、同様に好ましくは、1種または2種以上の有機溶媒を用いて行うことができ、ここで少なくとも2種の溶媒が用いられる場合、これらは所望により、2相系の形態であることができる。

【0025】

本発明による方法に用いられる好適な有機溶媒は、それぞれの場合、単独またはそれぞれの所望の組み合わせであり、所望により水と混合され、好ましくは、アルコール、エーテル、アシルアミド、スルホキシド、スルホン、ニトリル、および炭化水素からなる群から選択される。

40

【0026】

好ましいアルコールは、アルキル部位に1~4個の炭素原子を有する。対応するアルコールは、好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、およびこれらの上記のアルコールの少なくとも2種の混合物からなる群から選択することができる。

【0027】

用いられるそれぞれのペルフルオロアルキルホスホランから形成されるモノハイドロペルフルオロアルカンの量、および他の反応生成物のタイプは、本発明による方法に従い、目的方法、例えば、反応中の温度および圧力を通して、またはペルフルオロアルキルホスホランの塩基に対するモル比を通して、調整することができる。

50

【0028】

パラメーターの選択を通して、例えば、1つ、2つまたは3つのペルフルオロアルキル基を、用いられるそれぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、特異的に開裂させることも可能である。

【0029】

それぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、1つのペルフルオロアルキル基の除去で、所望のモノハイドロペルフルオロアルカンに加えて、とりわけ、対応するビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩も形成される。

【0030】

それぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、2つのペルフルオロアルキル基の除去で、所望のモノハイドロペルフルオロアルカンに加えて、とりわけ、対応するペルフルオロアルキルホスホン酸塩も形成される。 10

【0031】

3つすべてのペルフルオロアルキル基が、それぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから除去された場合、所望のモノハイドロペルフルオロアルカンに加えて、とりわけ、対応するリン酸塩も得られる。

【0032】

対応するモノハイドロペルフルオロアルカン、それらの量、およびそれぞれの他の反応生成物の所望の組み合わせに対する、最適パラメーターのそれぞれの選択は、単純な予備試験を用いて、当業者により決定することができる。 20

【0033】

例えば、用いられるそれぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、1つのペルフルオロアルキル基を除去することを意図する場合、本発明による方法は、好ましくは、10 ~ 100 の温度で、ジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホラン対塩基のモル当量比が1:3で、行うことができる。

【0034】

例えば、用いられるそれぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、2つのペルフルオロアルキル基を除去することを意図する場合、本発明による方法は、好ましくは、50 ~ 150 の温度で、ジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホラン対塩基のモル当量比が1:4で、行うことができる。 30

【0035】

例えば、用いられるそれぞれのジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホランから、3つのペルフルオロアルキル基を除去することを意図する場合、本発明による方法は、好ましくは、100 ~ 250 の温度で、ジフルオロトリスペルフルオロアルキルホスホラン対塩基のモル当量比が1:5で、行うことができる。

【0036】

本発明による方法により合成されたモノハイドロペルフルオロアルカンは、必要であれば単離することができ、および必要であれば、当業者に既知の通常の方法で精製することができる。

それらが容易に揮発する化合物である場合、それらは反応混合物から、例えば、好ましくは、液体窒素またはドライアイスで冷却される、1つまたは2つ以上の冷却トラップで凝結することにより単離することができる。 40

【0037】

他の反応生成物の単離および精製も同様に、例えば、分別結晶または好適な溶媒を伴う抽出などの当業者に既知の通常の方法により行われる。

【0038】

ペルフルオロアルキルホスホランを無機塩基(b)と反応させる場合、形成されるビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩は、直接または単離後に、酸、好ましくは硫酸を用いて、対応するビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸およびペルフルオロアルキルホスホン酸に変換することができる。 50

【0039】

この方法で得られる、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸およびペルフルオロアルキルホスホン酸は、好ましくは有機塩基(c)を用いる中和により、塩へと変換することができる。

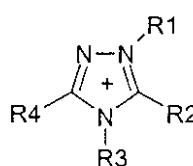
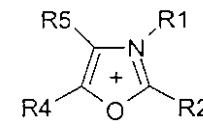
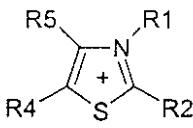
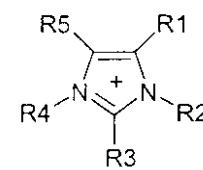
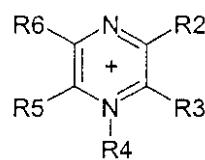
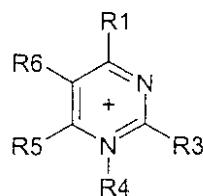
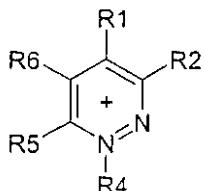
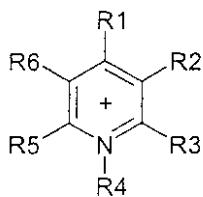
【0040】

好適な塩基の選択を通じて、部分的にアルキル化およびペルアルキル化されたアンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ピリジニウム塩、ピリダジニウム塩、ピリミジニウム塩、ピラジニウム塩、イミダゾリウム塩、ピラゾリウム塩、チアゾリウム塩、オキサゾリウム塩、およびトリアゾリウム塩が、好ましく合成される。

【0041】

以下の群

【化1】



R¹ ~ R⁵は、同一または異なっており、任意に単結合または二重結合を介して互いと直接に結合し、およびそれぞれ個別または共に、以下のように定義される：

- H、
 - 直接にはNと結合しないハロゲン、
 - アルキル基(C₁ ~ C₈)、ここで他の基、好ましくは、F、Cl、N(C_nF_{(2n+1-x)2}H_x)₂、O(C_nF_{(2n+1-x)2}H_x)、SO₂(C_nF_{(2n+1-x)2}H_x)、C_nF_{(2n+1-x)2}H_x、ここで1 < n < 6および0 < x < 2n+1で表される基で部分的または完全に置換されることができる、
- で表される群から選択されるカチオンを有する塩の合成が特に好ましい。

【0042】

ペルフルオロアルキルホスホランと無機塩基(b)との反応後に形成される塩を、直接または単離後に塩交換を受けさせる場合、これらの塩を得ることができる。

【0043】

塩交換は、アリール-、アルキル-またはアルキルアリール-アンモニウム塩または-ホスホニウム塩で行うことができる。ヘキサフルオロホスホン酸塩、テトラフルオロホウ

10

20

30

40

50

酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、硫酸塩、フッ化物、塩化物、または臭化物の使用が好ましい。

この方法で得られる塩は、当業者に既知の方法で作り上げることができる。

【0044】

モノハイドロペルフルオロアルカンの合成のための本発明による方法は、非常に良い収率でこれらの化合物を、単純に、安価に、および確実に合成することを可能とする。特に、出発化合物として用いられるペルフルオロアルキルホスホランは、大量に安価に合成することができる。

【0045】

本発明による方法で得られる、例えば、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩、およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩などの副生成物は、それ自体、とりわけ、対応するビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸およびペルフルオロホスホン酸の合成に好適な価値ある原料物質であり、したがって、商業的に活用することは異なる長所である。好適な塩基を用いての中和は、例えば、ビス(ペルフルオロアルキル)ホスフィン酸塩およびペルフルオロアルキルホスホン酸塩の、それらからの合成を可能とし、それらはイオン性液体、界面活性剤、または相間移動触媒としての使用に好適である。

【0046】

これはさらに、本発明方法による反応における環境影響を低減させ、さらに、本発明による方法により合成されるモノハイドロペルフルオロアルカンの製造コストに好ましい効果があるという長所を有する。

【0047】

さらにそれぞれのモノハイドロペルフルオロアルカンは、合成後すぐに、すなわち、手間のかかる精製段階を経ずに高純度で得られる。

本発明を、例を参照して、以下に説明する。これらの例は、単に本発明を説明する働きをし、一般的な本発明の思想を限定しない。

【0048】

例

例 1

10.40 g (185.4 mmol) の水酸化カリウムを、フラスコ中の水 330 cm³ に溶解させ、生成する溶液を -5 °C の浴温度で冷却する。25.53 g (59.9 mmol) のジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランをその後、15分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物を、その後、室温にする。ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランのアルカリ加水分解により形成される、ガスのペントフルオロエタンを、液体窒素で冷却される 2 つのそれに続くトラップで冷却する。

-48 °C の沸点を有する、6.67 g の固体状ペントフルオロエタンが、冷却トラップ中に得られる。この値は、L. Conte らによる文献 J. Fluor. Chem., 38, (1988), 319 ~ 326 頁に示されるものに相当する。

【0049】

ペントフルオロエタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランから除去されるペントフルオロエチル基に基づいて 92.8 % である。

さらに、フラスコ中の反応混合物は、ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウム ((C₂F₅)₂P(O)OK)、およびフッ化カリウムの溶液を含有する。ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムを単離するために、まず過剰の水酸化カリウムを、フッ化水素水溶液の数滴を用いて中和し、減圧下で水を除去する。固体状残留物を 120 Pa の減圧下および浴温度 100 °C で 2 時間乾燥する。

【0050】

ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムを、乾燥残留物から、150 cm³

10

20

30

40

50

³ のメタノールを用いて抽出する。メタノールをその後、120Paの減圧下で留去し、ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムの固体状の残留物を乾燥させる。収率は19.0gであり、用いられたジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランに基づいて、93.2%に相当する。

ペントフルオロエタンは、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分光法により、ならびにビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムは、¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMR分光法により特徴付けられる。

【0051】

ペントフルオロエタン

¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRスペクトルを、Bruker WP 80 SY分光計で、¹Hに対し80.1MHz、および¹⁹Fに対し75.4MHzの振動数、および-70で記録する。このために、5mmの薄壁NMRチューブの内側にFEP(フルオロエチレンポリマー)チューブをし、外部ロックとしてアセトン-D₆フィルム、および外部基準としてアセトン-D₆に溶解したTMSまたはCCl₃Fが用いられる。

¹H-NMRスペクトル:

(アセトン-D₆フィルム、フィルム中の基準TMS、、ppm)

5.80 tq; ²J_{H,F}=52.3Hz; ³J_{H,F}=2.1Hz

¹⁹F-NMRスペクトル:

(アセトン-D₆フィルム、フィルム中の基準CCl₃F、、ppm)

-86.54s(CF₃); -138.55d(CHF₂); ²J_{H,F}=52.5Hz

得られたデータは、M.D.Bartbergerらによる文献、Tetrahedron, 53, No. 29 (1997), 9857~9880頁およびN. Ignatievらによる文献、Acta Chem. Scand. 53, No. 12 (1999), 1110~1116頁に開示される値に相当する。

【0052】

ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウム((C₂F₅)₂P(O)OK)

¹⁹F-スペクトルおよび³¹P-NMRスペクトルを、Bruker Avance 300分光計で、¹⁹Fに対し282.4MHz、および³¹Pに対し121.5MHzの振動数で記録する。

¹⁹F-NMRスペクトル:

(溶媒アセトン-D₆、内部基準CCl₃F、、ppm)

-80.38m(CF₃); -125.12dm(CF₂); ²J_{P,F}=67.3Hz

³¹P-NMRスペクトル:

(溶媒アセトン-D₆、D₂O中85重量%の基準H₃PO₄、、ppm)

0.72quin; ²J_{P,F}=67.2Hz

【0053】

例2

5.99g(142.8mmol)の水酸化リチウムー水和物を、フラスコ中の水50cm³に溶解させ、生成溶液を浴温度-10で冷却する。19.30g(45.3mmol)のジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランを、その後に15分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物を、室温にその後する。ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成される、ガスのペントフルオロエタンを、液体窒素で冷却される2つのそれに続くトラップで冷却する。

4.95gの固体状ペントフルオロエタンが、冷却トラップ中に得られる。ペントフルオロエタンの収率は、ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランからこれらの条件下で除去されるペントフルオロエチル基に基づき、91.2%である。

【0054】

さらにフラスコ中の反応混合物は、ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウム((C₂F₅)₂P(O)Li)、およびフッ化リチウムの溶液を含有する。ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウムを単離するために、まず、過剰の水酸化リチウムを、フッ化水素水溶液の数滴を用いて中和し、フッ化リチウムの沈殿物を濾過し、

10

20

30

40

50

減圧下で水を除去する。ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウムの白色固体を120Paの減圧下、および100°の浴温度で2時間乾燥する。2重量%のフッ化リチウムを含有する、13.1gのビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウムが得られ、それは、用いられたジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランに基づいて、93.7%の収率に相当する。

ペントフルオロエタンは、¹H-NMR、および¹⁹F-NMR分光法により、ならびにビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウムは、¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMR分光法により特徴づけられる。

ペントフルオロエタンに対し決定される化学シフトは、例1に示される値に相当する。

【0055】

ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸リチウム

¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMRスペクトルを、Bruker Avance 300分光計で、¹⁹Fに対し282.4MHzで、³¹Pに対し121.5MHzで記録する。

¹⁹F-NMRスペクトル：

(溶媒アセトン-D₆、内部基準CCl₃F、ppm)

-80.32m(CF₃)；-125.08dm(CF₂)；²J_{P,F}=72.6Hz

³¹P-NMRスペクトル：

(溶媒アセトン-D₆、アセトン-D₆中85重量%の基準H₃PO₄-15重量%のD₂O、ppm)

0.27quin; ²J_{P,F}=72.7Hz

【0056】

例3：

4.1g(73.1mmol)の水酸化カリウムをフラスコ中の水150cm³に溶解させ、生成溶液を浴温度0°で冷却する。16.87g(23.2mmol)のジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランをその後、3分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後、室温にし、この温度で8時間攪拌し、その後さらに8時間還流する。ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランの加水分解により形成される¹H-n-ノナフルオロ-n-ブタンを、ドライアイスで冷却されたそれに続くトラップで収集する。

¹Hの沸点を有する、3.63gの液体状¹H-n-ノナフルオロ-n-ブタンが冷却トラップ内に得られる。

¹H-n-ノナフルオロ-n-ブタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランから除去されるn-ノナフルオロブチル基に基づいて、71.2%である。

【0057】

フラスコ内に残存する溶液を、同様にフラスコ内に残存する粘性残留物から分離し、塩化水素酸を用いて中和する。ビス(n-ノナフルオロブチル)ホスフィン酸カリウムを単離するために、水を減圧方法で除去する。生成する固体状残留物を、120Paの減圧下、および100°の浴温度で2時間乾燥する。乾燥された残留物をその後、3部分のそれぞれ50cm³のメタノールで抽出し、フラクションを集め、125Paの減圧下でその後に留去し、固体状残留物を乾燥する。ビス(n-ノナフルオロブチル)ホスフィン酸カリウムの収率は7.88gであり、それは用いられるジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランに基づき、62.9%に対応する。

¹H-n-ノナフルオロブタンは、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分光法により、ならびにビス(n-ノナフルオロブチル)ホスフィン酸カリウムは、¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMR分光法により特徴付けられる。

【0058】

¹H-n-ノナフルオロブタン

¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRスペクトルは、Bruker WP 80 SY分

10

20

30

40

50

光計で、¹Hに対しても80.1MHz、および¹⁹Fに対しては75.4MHzの振動数で、-60の温度で記録する。このために、5mmの薄壁NMRチューブの内側にFEP(フルオロエチレンポリマー)チューブをし、外部ロックとしてアセトン-D₆フィルム、および外部基準としてアセトン-D₆に溶解したTMSまたはCCl₃Fが用いられる。

¹H-NMRスペクトル：

(アセトン-D₆フィルム、フィルム内の基準TMS、ppm)

6.14tt; ²J_{H,F}=52.0Hz; ³J_{H,F}=5.0Hz

¹⁹F-NMRスペクトル：

(アセトン-D₆フィルム、フィルム内のCCl₃F、ppm)

10

-81.31t(CF₃); -127.93m(CF₂); -131.06m(CF₂)

; -137.92dm(CF₂);

²J_{H,F}=52.0Hz

得られるデータは、T.Hudlickyらによる文献J. of Fluorine Chem., 59, No. 1 (1992), 9~14頁に開示される値に相当する。

【0059】

ビス(n-ノナフルオロブチル)ホスフィン酸カリウム

¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMRスペクトルは、Bruker Avance 300分光計で、¹⁹Fに対して282.4MHz、³¹Pに対して121.5MHzの振動数で記録する。

20

¹⁹F-NMRスペクトル：

(溶媒D₂O、D₂O中の基準CF₃COOH=76.53ppm、ppm) -82.69tt(CF₃); -122.33m(CF₂); -123.31dm(CF₂);

-127.46tm(CF₂);

²J_{P,F}=79.5Hz; ⁴J_{F,F}=9.6Hz; ⁴J_{F,F}=12.0Hz; J_{F,F}=1.5Hz;

³¹P-NMRスペクトル：

(溶媒D₂O、85重量%の内部基準H₃PO₄、ppm)

4.81quin; ²J_{P,F}=78.9Hz

【0060】

30

例4

7.0g(124.8mmol)の水酸化カリウムを、フラスコ中の水10cm³に溶解させ、生成溶液を浴温度70~80で温める。12.18g(16.8mmol)のジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランを、その後に、20分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、150の浴温度で温め、さらに2時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスの1H-n-ノナフルオロブタンを、ドライアイスで冷却されたそれに続くトラップで収集する。

6.12gの液体状1H-n-ノナフルオロブタンが、冷却トラップ内に得られる。1H-n-ノナフルオロブタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランから除去される2つのn-ノナフルオロブチル基に基づいて、82.9%である。

40

【0061】

フラスコ内に残存する残留物を、50cm³の水に溶解し、過剰の水酸化カリウムを、フッ化水素水溶液を用いて中和する。

(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムを単離するために、水を減圧下で除去する。生成固体状残留物を、120Paの減圧下、および100の浴温度で2時間乾燥する。(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムC₄F₉P(O)(OK)₂をその後、乾燥残留物から、2部分のそれぞれ50cm³のメタノールを用いて抽出し、

50

フラクションを集め、メタノールを留去する。固体状残留物をその後に、125Paの減圧下で乾燥する。(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムの収率は5.0gであり、それは用いられたジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランに基づき、79.2%の収率に相当する。

¹H-n-ノナフルオロブタンは、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分光法により、ならびに(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムは、¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMR分光法により特徴付けられる。

¹H-n-ノナフルオロブタンに対し決定される化学シフトは、例3に示される値に相当する。

(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムC₄F₉P(O)(OK)₂
¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMRスペクトルは、Bruker Avance 300分光計で、¹⁹Fに対しては282.4MHz、³¹Pに対しては121.5MHzの振動数で記録する。

¹⁹F-NMRスペクトル：

(溶媒D₂O、D₂O中の基準CF₃COOH = 76.53ppm、ppm) - 81.64tt(CF₃)；-121.94m(CF₂)；-122.86dm(CF₂)；-126.66tm(CF₂)；²J_{P,F} = 68.9Hz；⁴J_{F,F} = 9.6Hz；⁴J_{F,F} = 13.4Hz；J_{F,F} = 3.9Hz

³¹P-NMRスペクトル：

(溶媒D₂O、D₂O中85重量%の基準H₃PO₄、ppm)
4.00tt；²J_{P,F} = 68.8Hz；³J_{P,F} = 3.4Hz

【0062】

例5：

8.0g(190.5mmol)の水酸化リチウムー水和物を、フラスコ中の15cm³の水に懸濁させ、生成サスペンションを浴温度70~80で温める。21.21g(29.2mmol)のジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランをその後に、30分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、150の浴温度で温め、さらに2時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスの¹H-n-ノナフルオロブタンを、ドライアイスで冷却されたそれに続くトラップで収集する。

7.24gの液体状¹H-n-ノナフルオロブタンが、冷却トラップ内に得られる。¹H-n-ノナフルオロブタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランから除去される2つのn-ノナフルオロブチル基に基づき、56.3%である。

【0063】

フラスコ内に残存する残留物を50cm³の水に溶解させ、過剰の水酸化リチウムを、フッ化水素水溶液を用いて中和し、形成されるフッ化リチウム沈殿物を濾過する。(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジリチウムC₄F₉P(O)(OLi)₂を単離するために、水を減圧下で除去する。生成白色固体を、120Paの減圧下、および100の浴温度で2時間乾燥する。8.0gの(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジリチウムは、用いられたジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランに基づき、87.8%の収率に相当する。

¹H-n-ノナフルオロブタンは、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分光法により、ならびに(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジリチウムは、¹⁹F-NMRおよび³¹P-NMR分光法により特徴付けられる。

¹H-n-ノナフルオロブタンに対し決定される化学シフトは、例3に示される値に相当する。

【0064】

10

Brucker Avance

00分光計

282.4MHz

121.5MHz

20

30

40

OLi

50

(n - ノナフルオロブチル) ホスホン酸ジリチウム

^{19}F - NMR および ^{31}P - NMR スペクトルは、Bruker Avance 300 分光計で、 ^{19}F に対しては 282.4 MHz、および ^{31}P に対しては 121.5 MHz の振動数で記録する。

^{19}F - NMR スペクトル：

(溶媒 D_2O 、 D_2O 中の基準 $\text{CF}_3\text{COOH} = 76.53 \text{ ppm}$ 、ppm) - 81.85 tt (CF_3) ; - 122.03 m (CF_2) ; - 123.06 dm (CF_2) ; - 126.79 tm (CF_2) ; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 70.1 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 9.5 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 14.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{F},\text{F}} = 3.9 \text{ Hz}$

(溶媒 アセトン - D_6 、内部基準 CCl_3F 、ppm)

- 80.92 m (CF_3) ; - 120.66 m (CF_2) ; - 122.70 dm (CF_2) ; - 125.62 tm (CF_2) ; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 78.6 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 9.9 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 14.5 \text{ Hz}$; $J_{\text{F},\text{F}} = 3.2 \text{ Hz}$

^{31}P - NMR スペクトル：

(溶媒 D_2O 、 D_2O 中 85 重量% の基準 H_3PO_4 、ppm) 3.81 tt; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 70.1 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P},\text{F}} = 3.3 \text{ Hz}$

(溶媒 アセトン - D_6 、アセトン - D_6 中 85 重量% の基準 H_3PO_4 - 15 % の D_2O 、ppm) - 0.28 t; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 78.1 \text{ Hz}$

【0065】

例 6：

10.24 g (182.5 mmol) の水酸化カリウムを、フラスコ中の水 10 cm^3 に溶解させ、生成溶液を 65 ~ 70 の浴温度で温める。18.70 g (43.9 mmol) のジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランをその後に、60 分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、120 の浴温度で温め、さらに 1 時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスのペントフルオロエタンを、ドライアイスで冷却されたそれに続くトラップで収集する。

9.99 g の固体状ペントフルオロエタンが、冷却トラップ内に得られる。ペントフルオロエタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランから除去される 2 つのペントフルオロエチル基に基づいて、94.8 % である。

フラスコ内に残存する残留物を、 40 cm^3 の水に溶解させ、過剰の水酸化カリウムを、フッ化水素水溶液の数滴を用いて中和する。

【0066】

ペントフルオロエチルホスホン酸ジカリウムを単離するために、減圧下で水を除去する。生成する固体を、120 Pa の減圧下、および 100 の浴温度で 1 時間乾燥する。ペントフルオロエチルホスホン酸ジカリウムをその後、2 部分のそれぞれ 50 cm^3 のメタノールを用いて、固体残留物から抽出し、フラクションを集め、メタノールを留去し、生成残留物を 120 Pa の減圧下で乾燥する。

16.54 g のペントフルオロエチルホスホン酸ジカリウムジ(フッ化カリウム) ($\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2 \cdot 2\text{KF}$) が得られ、それは用いられたジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランに基づき、96.1 % の収率に相当する。

ペントフルオロエタンは、 ^1H - NMR および ^{19}F - NMR 分光法により、ならびにペントフルオロエチルホスホン酸ジカリウムジ(フッ化カリウム)は、 ^{19}F - NMR および ^{31}P - NMR 分光法により特徴付けられる。

ペントフルオロエタンに対して決定される化学シフトは、例 1 に示される値に相当する。

【0067】

ペンタフルオロエチルホスホン酸ジカリウムジ(フッ化カリウム)

¹⁹F-NMRスペクトル:

(溶媒D₂O、D₂O中の基準CF₃COOH = 76.53 ppm、ppm) - 81.86 t (CF₃) ; - 125.91 q (CF₂) ; - 122.70 s (2KF) ; ²J_{P,F} = 68.4 Hz; ³J_{P,F} = 1.6 Hz

³¹P-NMRスペクトル:

(溶媒D₂O、D₂O中85重量%の基準H₃PO₄、ppm)

3.17 t; ²J_{P,F} = 68.4 Hz

【0068】

10

例7:

8.50 g (151.5 mmol) の水酸化カリウムを、フラスコ中の水8.8 cm³に溶解させ、生成溶液を浴温度70~80で温める。15.77 g (37.0 mmol) のジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランをその後に、90分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、120の浴温度で温め、さらに1時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスのペンタフルオロエタンを、液体窒素で冷却されたそれに続くトラップで収集する。

8.30 g の固体状ペンタフルオロエタンが、冷却トラップ内に得られる。ペンタフルオロエタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランから除去される2つのペンタフルオロエチル基に基づいて、93.4%である。

ペンタフルオロエタンに対して決定される化学シフトは、例1に示される値に相当する。

【0069】

例8:

6.23 g (111.0 mmol) の水酸化カリウムを、フラスコ中のエタノール/水混合物12.18 g (1:1重量部) に溶解させ、生成溶液を、55~60の浴温度で温める。11.43 g (26.8 mmol) のジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランをその後に、45分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加え、反応混合物を80で10分間加熱する。

ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスのペンタフルオロエタンを、液体窒素で冷却されたそれに続くトラップで収集する。

5.23 g の固体状ペンタフルオロエタンが、冷却トラップ内に得られる。ペンタフルオロエタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランから除去される2つのペンタフルオロエチル基に基づいて、81.3%である。

ペンタフルオロエタンに対して決定される化学シフトは、例1に示される値に相当する。

【0070】

例9

13.46 g (31.6 mmol) のジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランを、96.5 g (131.1 mmol) テトラエチルアンモニウム水酸化物の20重量%水溶液に、滴下漏斗により1時間にわたり室温で加える。

この工程中、反応混合物の加温を観測する。反応混合物をその後に80で30分加熱する。ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスのペンタフルオロエタンを、液体窒素で冷却されたそれに続くトラップで収集する。

7.49 g の固体状ペンタフルオロエタンが、冷却トラップ内に得られる。ペンタフルオロエタンの収率は、除去される2つのペンタフルオロエチル基に基づいて、98.8%である。

ペンタフルオロエタンに対して決定される化学シフトは、例1に示される値に相当する

40

50

。

フラスコ内に残存する溶液は、ロータリーエバポレーターで濃縮し、生成固体を、120 Pa の減圧下、および 100 の温度で乾燥すると、24.67 g の白色固体 [(C₂H₅)₄N]₂[C₂F₅PO₃] · 2 [(C₂H₅)₄N]F · 8H₂O が得られる。

【0071】

[(C₂H₅)₄N]₂[C₂F₅PO₃] · 2 [(C₂H₅)₄N]F · 8H₂O は、¹H-NMR、¹⁹F-NMR および ³¹P-NMR 分光法、ならびに元素分析により特徴付けられる。

¹⁹F-NMR、¹H-NMR および ³¹P-NMR スペクトルは、Bruker Avance 300 分光計で、¹⁹F に対しては 282.4 MHz で、³¹P に対しては 121.5 MHz の振動数で記録される。 10

¹⁹F-NMR スペクトル：

(溶媒アセトニトリル-D₃、基準 CCl₃F、ppm)

-79.41 dt (CF₃) ; -126.74 dq (CF₂) ; -111.74 (2F-) ; ²J_{P,F} = 54.0 Hz ; ³J_{P,H} = 1.1 Hz ; ³J_{F,H} = 1.0 Hz

¹H-NMR スペクトル：

(溶媒アセトニトリル-D₃、基準 TMS、ppm)

1.21 t m (CH₃) ; 3.28 q (CH₂) ; ³J_{H,H} = 7.3 Hz

H₂O 分子と溶媒の重水素との間でプロトン交換が起こる；

³¹P-NMR スペクトル：

(溶媒アセトニトリル-D₃、アセトニトリル-D₃ 中 85 重量% の基準 H₃PO₄ - 15 重量% の D₂O、ppm)

-1.77 t ; ²J_{P,F} = 54.2 Hz

元素分析：

C₃H₉F₅N₄O₁₁P に対しての計算値：C : 47.31% ; H : 11.21% ; N : 6.49%

観測値：C : 47.37% ; H : 10.80% ; N : 6.40%

【0072】

例 10：

50.38 g (159.7 mmol) の水酸化バリウムハ水和物を、フラスコ内の水 100 cm³ に懸濁させ、生成サスペンションを浴温度 65 ~ 70 で温める。22.68 g (53.2 mmol) のジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランをその後に、30 分にわたって、滴下漏斗により攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、150 の温度で温め、さらに 2 時間この温度で攪拌する。 30

ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスのペントフルオロエタンを、ドライアイスで冷却されたそれに続くトラップで収集する。

10.00 g の液体状ペントフルオロエタンが、冷却トラップ内に得られる。ペントフルオロエタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランから除去される 2 つのペントフルオロエチル基に基づき、78.3% である。 40

【0073】

フラスコ内に残存する残留物を 50 cm³ の水に入れ、フッ化水素水溶液を用いて中和する。形成されるフッ化バリウム沈殿物を濾過する。ペントフルオロエチルホスホン酸バリウムを単離するために、水を減圧下で除去する。生成白色固体を、120 Pa の減圧下、および 100 の浴温度で 1 時間乾燥する。約 2 重量% のフッ化バリウムを含有する 10.6 g のペントフルオロホスホン酸バリウム ([C₂F₅P(O)O₂]Ba) が得られ、用いられたジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランに基づき、59.2% の収率に相当する。

ペントフルオロエタンは、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分光法により、ならびにペントフルオロホスホン酸バリウムは、¹⁹F-NMR および ³¹P-NMR 分光法によ 50

り特徴付けられる。

ペンタフルオロエタンに対し決定される化学シフトは、例 1 に示される値に相当する。

【0074】

ペンタフルオロエチルホスホン酸バリウム

^{19}F -NMR、 ^1H -NMR および ^{31}P -NMR スペクトルは、Bruker A vance 300 分光計で、 ^{19}F 対しては 282.4 MHz、および ^{31}P 対しては 121.5 MHz の振動数で記録する。

^{19}F -NMR スペクトル：

(溶媒 D_2O 、 D_2O 中の基準 $\text{CF}_3\text{COOH} = 76.53 \text{ ppm}$ 、ppm)

- 81.99 t d (CF_3) ; - 126.25 d q (CF_2) ;

$^2J_{\text{P},\text{F}} = 70.5 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{F},\text{F}} = 1.8 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P},\text{F}} = 0.5 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR スペクトル：

(溶媒 D_2O 、 D_2O 中 85 重量% の基準 H_3PO_4 、ppm)

2.88 t; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 70.3 \text{ Hz}$

【0075】

例 11 :

16.70 g (52.9 mmol) の水酸化バリウム八水和物を、フラスコ内の水 20 cm³ に懸濁させ、生成サスペンションを浴温度 70 ~ 80 で温める。17.79 g (24.5 mmol) のジフルオロトリス(*n*-ノナフルオロブチル)ホスホランをその後に、30 分にわたって、滴下漏斗を用いて攪拌しながら加える。反応混合物をその後に、120 の温度で温め、さらに 1 時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(*n*-ノナフルオロブチル)ホスホランの加水分解により形成されるガスの ^1H -*n*-ノナフルオロブタンを、液体窒素で冷却されたそれに続くトラップで収集する。

7.72 g の固体状 ^1H -*n*-ノナフルオロブタンが、冷却トラップ内に得られる。 ^1H -*n*-ノナフルオロブタンの収率は、これらの条件下で、ジフルオロトリス(*n*-ノナフルオロブチル)ホスホランから除去される 2 つの *n*-ノナフルオロブチル基に基づき、71.6 % である。

【0076】

フラスコ内に残存する残留物を 50 cm³ の水に入れ、フッ化水素水溶液を用いて中和する。形成されるフッ化バリウム沈殿物を濾過する。

n-ノナフルオロブチルホスホン酸バリウムを単離するために、水を減圧下で除去する。生成白色固体を、120 Pa の減圧下、および 100 の浴温度で 1 時間乾燥する。約 2 重量% のフッ化バリウムを含有する 7.0 g の *n*-ノナフルオロブチルホスホン酸バリウム ([*n*-C₄F₉P(O)O₂]Ba) が得られ、用いられたジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランに基づき、64.87 % の収率に相当する。

^1H -*n*-ノナフルオロブタンは、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分光法により、ならびに *n*-ノナフルオロブチルホスホン酸バリウムは、 ^{19}F -NMR および ^{31}P -NMR 分光法により特徴付けられる。

^1H -*n*-ノナフルオロブタンに対し決定される化学シフトは、例 3 に示される値に相当する。

【0077】

n-ノナフルオロブチルホスホン酸バリウム

^{19}F -NMR スペクトル：

(溶媒 D_2O 、 D_2O 中の基準 $\text{CF}_3\text{COOH} = 76.53 \text{ ppm}$ 、ppm) - 81.

.77 tt (CF_3) ; - 122.29 m (CF_2) ; - 123.66 dtm (CF_2) ;

- 126.76 tm (CF_2) ;

$^2J_{\text{P},\text{F}} = 75.8 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 9.7 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F},\text{F}} = 13.8 \text{ Hz}$; $J_{\text{F},\text{F}} = 3.6 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR スペクトル：

10

20

30

40

50

(溶媒 D₂O、D₂O 中 85 重量% の基準 H₃PO₄、ppm)

2.22 t; ²J_{P,F} = 76.1 Hz

【0078】

例 12 :

10.32 g (183.9 mmol) の水酸化カリウムおよび水 20 cm³ を、100 cm³ の容積を有するオートクレーブに導入する。オートクレーブは -30 に冷却され、9.70 g (22.8 mmol) のジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランを加える。オートクレーブをその後に閉めて、オイルバスを用いて、8 時間 200 ~ 210 に加熱する。オートクレーブをその後に室温にし、オートクレーブの出口を液体窒素で冷却された冷却トラップにつなげる。7.57 g の純粋なペントフルオロエタンが得られ、それはこれらの条件下で、用いられるジフルオロトリス(ペントフルオロエチル)ホスホランから除去される 3 つのペントフルオロエチル基に基づき、92.2 % の収率に相当する。

ペントフルオロエタンに対して決定される化学シフトは、例 1 に示される値に相当する。

【0079】

例 13 :

1.0 g 水酸化カルシウムおよび水 50 cm³ を、350 cm³ の容積を有するオートクレーブに導入する。オートクレーブは -30 に冷却され、トリフルオロビス(n-ノナフルオロブチル)ホスホラン (60 mol%) およびジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホラン (40 mol%) の混合物 95.9 g を加える。オートクレーブをその後に閉めて、オイルバスを用いて、18 時間 200 ~ 210 に加熱する。オートクレーブをその後に室温にし、オートクレーブの出口をドライアイスで冷却された冷却トラップにつなげる。

68.0 g の純粋な 1H-ノナフルオロ-n-ブタンが得られ、それはこれらの条件下で、用いられるトリフルオロビス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランおよびジフルオロトリス(n-ノナフルオロブチル)ホスホランから除去される 2 つのペントフルオロエチル基に基づき、95.2 % の収率に相当する。

1H-n-ノナフルオロ-n-ブタンは、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分光法により特徴付けられる。

1H-n-ノナフルオロ-n-ブタンに対して決定される化学シフトは、例 3 に示される値に相当する。

【0080】

例 14 :

ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸

4.09 g (12.0 mmol) のビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムを、8.71 g (88.9 mmol) の 100 % 硫酸 H₂SO₄ を含む蒸留フラスコに導入し、生成ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸を、減圧下 (400 Pa) および 90 ~ 120 のオイルバス温度で留去する。3.25 g の透明無色の液体状ビス(ペントフルオロエチル)ホスフィン酸 (C₂F₅)₂P(O)OH が得られ、89.5 % の収率に相当する。

観測される化学シフトの値は、T. Mahmoodによる出版物 Inorganic Chemistry, 25 (1986), 3128 ~ 3131 頁に開示される値に相当する。

【0081】

例 15 :

1.0 g (10.2 mmol) の 100 % 硫酸 H₂SO₄ を、50 cm³ の水中 3.42 g (10.2 mmol) のペントフルオロエチルホスホン酸バリウムの攪拌された溶液に加える。硫酸バリウムの沈殿物が形成され、それを濾過により分離する。濾過液を 125 Pa の減圧下で完全に濃縮し、100 のオイルバス温度でさらに 6 時間乾燥する。ペントフルオロエチルホスホン酸 C₂F₅P(O)(OH)₂ が得られ、83.8 % の収率

に相当する。

¹ ⁹ F - NMR スペクトル：

(溶媒：アセトニトリル - D₃、基準 CCl₃F、ppm)

- 81.03 t (CF₃) ; - 126.74 d q (CF₂) ; J²_{P,F} = 89.4 Hz
, J³_{F,F} = 1.6 Hz

¹ H - NMR スペクトル：

(溶媒：アセトニトリル - D₃、基準 TMS、ppm)

11.26 br. s (OH)

³ ¹ P - NMR スペクトル

(溶媒：アセトニトリル - D₃；基準：アセトニトリル - D₃ 中 85 重量% の H₃PO₄
- 15 重量% の D₂O) :

- 3.40 t, J²_{P,F} = 89.6 Hz

これらのデータは、T. Mahmood および J.M. Shreeve による文献 Inorg. Chem., 25 (1986), 3128 ~ 3131 頁に開示される値に相当する。

【0082】

例 16 :

10 cm³ の水中に、例 15 に記載されるように合成されたペンタフルオロエチルホスホン酸の 0.492 g (2.46 mmol) 溶液を、テトラエチルアンモニウム水酸化物の 20 重量% 水溶液 3.015 g を用いて、室温で攪拌しながらゆっくり滴下することにより中和する。水を減圧下で留去し、生成残留物を 120 Pa の減圧下、および 50 の浴温度で 2 時間乾燥する。

ビス(テトラエチルアンモニウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩の白色固体 1.115 g が得られる。収率は、用いられるペンタフルオロエチルホスホン酸に基づいて 99.0 % である。

ビス(テトラエチルアンモニウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩は、¹ ⁹ F - NMR、³ ¹ P - NMR および ¹ H - NMR 分光法により特徴付けられた：

【0083】

¹ ⁹ F - NMR スペクトル、ppm:

(溶媒：アセトニトリル - D₃；基準：CCl₃F) :

- 79.49 s (CF₃) ; - 122.10 d (CF₂) ; J²_{P,F} = 54.6 Hz

30

¹ H - NMR スペクトル、ppm:

(溶媒：アセトニトリル - D₃；基準：TMS) :

1.20 t m (12H、4CH₃) ; 3.29 q (8H、4CH₂) ; J³_{H,H} = 7.3 Hz

³ ¹ P - NMR スペクトル、ppm:

(溶媒：アセトニトリル - D₃；基準：85% H₃PO₄) :

- 2.28 t ; J²_{P,F} = 54.9 Hz

【0084】

例 17 :

20 cm³ の水中に、3.73 g (8.57 mmol) のノナフルオロ-n-ブチルホスホン酸バリウムおよび 0.839 g の 100 重量% 硫酸から、例 15 に記載されるように合成されたノナフルオロ-n-ブチルホスホン酸を含む溶液を、テトラエチルアンモニウム水酸化物の 20 重量% 水溶液を用いて、室温で攪拌しながらゆっくり添加することで中和する (pH = 7)。水を減圧下で留去し、生成残留物を 120 Pa の減圧下、および 60 の浴温度で 2 時間乾燥する。

4.59 g の固体状ビス(テトラエチルアンモニウム)ノナフルオロ-n-ブチルホスホン酸塩が得られる。収率は、用いられるノナフルオロ-n-ブチルホスホン酸バリウムに基づき、96.0 % である。

ビス(テトラエチルアンモニウム)ノナフルオロノナフルオロ-n-ブチルホスホン酸塩は、¹ ⁹ F - NMR、³ ¹ P - NMR、および ¹ H - NMR 分光法により特徴づけられ

50

た：

【0085】

^{19}F - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準： CCl_3F)：

- 80.37 tt (CF_3) ; - 119.57 m (CF_2) ; - 119.72 dm (CF_2) ; - 124.80 m (CF_2) ; $J^{2\text{p},\text{F}} = 55.6\text{ Hz}$; $J^{3\text{F},\text{F}} = 4.3\text{ Hz}$; $J^{4\text{F},\text{F}} = 9.5\text{ Hz}$

^1H - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準：TMS)：

1.23 tm (12H、 4CH_3) ; 3.27 q (8H、 4CH_2) ; $J^{3\text{H},\text{H}} = 7.10\text{ Hz}$

^{31}P - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準： $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$)：

- 2.06 t ; $J^{2\text{p},\text{F}} = 56.5\text{ Hz}$

【0086】

例18：

例15に記載されるように合成された1.43gのペンタフルオロエチルホスホン酸を、 15cm^3 の水に溶解し、10重量%の水酸化カリウム水溶液を用いて、室温で攪拌しながらゆっくり添加することにより中和する($\text{pH} = 7$)。 3cm^3 の水中に2.09g(11.9mmol)の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの溶液を、ペンタフルオロエチルホスホン酸ジカリウムの生成水溶液に、絶え間なく攪拌しながら室温で加える。水を減圧下で留去し、生成残留物を、120Paの減圧下、および60°の浴温度で1時間乾燥する。 10cm^3 のイソプロピルアルコールを、残留物に加え、白色沈殿物を濾過し、 5cm^3 のイソプロピルアルコールで2回洗浄する。イソプロピルアルコールを減圧下で留去し、生成残留物を1.4Paの減圧下、および80°の浴温度で1.5時間乾燥する。

2.56gのオイル状液体であるジ(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩が得られる。収率は、用いられるペンタフルオロエチルホスホン酸に基づき、85.0%である。

ジ(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩が、 ^{19}F - NMR、 ^{31}P - NMR、および ^1H - NMR分光法により特徴付けられる：

【0087】

^{19}F - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準： CCl_3F)：

- 79.68 s (CF_3) ; - 123.22 d (CF_2) ; $J^{2\text{p},\text{F}} = 57.9\text{ Hz}$

^1H - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準：TMS)：

1.38 t (3H、 CH_3) ; 3.94 s (3H、 CH_3) ; 4.29 q (2H、 CH_2) ; 7.70 s (1H) ; 7.75 s (1H) ; 10.82 s (1H) ; $J^{3\text{H},\text{H}} = 7.2\text{ Hz}$

^{31}P - NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準： $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$)：

- 1.28 t ; $J^{2\text{p},\text{F}} = 57.4\text{ Hz}$

【0088】

例19：

13cm^3 の水中に、例15に記載されるように合成されたペンタフルオロエチルホスホン酸の2.4g(12.0mmol)の溶液を、約40重量%のテトラブチルホスホニウム水酸化物水溶液の14.86gを用いて、室温で攪拌しながらゆっくり添加することにより中和する($\text{pH} = 7$)。水を減圧下で留去し、生成残留物を1.4Paの減圧下、

20

30

40

50

および 70 の浴温度で 2 時間乾燥する。

7.95 g の高粘度液体が得られ、それは白色固体のビス(テトラブチルホスホニウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩として、ゆっくり結晶化する。収率は、用いられるペンタフルオロエチルホスホン酸に基づき、92.4 %である。融点は 76 ~ 79 である。

ビス(テトラブチルホスホニウム)ペンタフルオロエチルホスホン酸塩 [(C₄H₉)₄P⁺]₂C₂F₅P(O)O₂²⁻] は、¹⁹F-NMR、³¹P-NMR、および¹H-NMR 分光法により特徴づけられた：

¹⁹F-NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル-D₃；基準：CCl₃F)：

-79.39 s (CF₃)；-121.98 d (CF₂)；J²_{P,F} = 54.2 Hz

¹H-NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル-D₃；基準：TMS)

0.93 t (12H、4CH₃)；1.45 m (16H、8CH₂)；2.37 m (8H、4CH₂)；J³_{H,H} = 7.1 Hz

³¹P-NMRスペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル-D₃；基準：85%H₃PO₄)：

-1.84 t (1P)；32.73 m (2P)；J²_{P,F} = 54.6 Hz

フロントページの続き

- (72)発明者 イグナティフ , ニコライ
 ドイツ連邦共和国 4 7 0 5 8 デュースブルク、プリンツエンシュトラーセ 1 0 4
- (72)発明者 ヴァイデン , ミヒヤエル
 ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 5 ダルムシュタット、ラングゲッサーヴェーク 4 8
- (72)発明者 ヴェルツ - ビアマン , ウルス
 ドイツ連邦共和国 6 4 6 4 6 ヘッペンハイム、レーベンシュトラーセ 1 0 3
- (72)発明者 ハイダー , ウド
 イギリス国 ウィンチエスター エスオ-2 2 4 エイチゼット、ウィントワース グレンジ 4
- (72)発明者 ザルトリ , ペーター
 ドイツ連邦共和国 8 6 9 1 9 ウッティンク、ツア ルートヴィヒシェーヘ 2 8
- (72)発明者 クチェリナ , アンドリー
 ドイツ連邦共和国 4 7 0 5 3 デュースブルク、ヴェルトシュトラーセ 6
- (72)発明者 ヴィルナー , ヘルゲ
 ドイツ連邦共和国 4 5 4 8 1 ミュールハイム / ルーア、フェーレンカンプ 3

審査官 野口 勝彦

- (56)参考文献 特開昭4 7 - 0 2 5 0 8 0 (JP, A)
 特開昭4 9 - 0 5 3 1 8 3 (JP, A)
 Zhurnal Obshchey Khimii, 1989年, Vol. 59, p. 2512 - 2515
 Inorganic Chemistry, 1977年, Vol. 16, p. 1463 - 1470
 Inorganic Chemistry, 1986年, Vol. 25, p. 3128 - 3131
 Inorganic Chemistry, 1988年, Vol. 27, p. 2913 - 2916
 Zhurnal Obshchey Khimii, 1989年, Vol. 59, p. 534 - 537

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C07C 17/361
C07F 9/30
C07F 9/38
CA(STN)
REGISTRY(STN)