

(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 I

C O 7 C	17/361	(2006.01)	C O 7 C	17/361	
C O 7 C	19/08	(2006.01)	C O 7 C	19/08	
C O 7 F	9/30	(2006.01)	C O 7 F	9/30	
C O 7 F	9/38	(2006.01)	C O 7 F	9/38	A
C O 9 K	3/00	(2006.01)	C O 9 K	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 ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー ー 6 4 2 9 3 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 o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

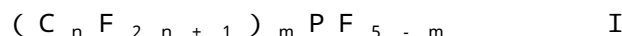
最終頁に続く

(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、 $1 \leq n \leq 8$ 、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、 $1 \leq n \leq 4$ 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、水酸化バリウム八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、 $-10 \sim 100$ 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、 $50 \sim 150$ 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、 $100 \sim 250$ 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】

40

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、WO01/23491、WO99/36485、WO98/08913）、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. Hudlicky 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】

50

例えばペンタ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、ペンタ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。

10

【 0 0 0 4 】

さらに、特別なフッ素化剤、例えば、 BrF_3 (R. A. Devis, J. Org. Chem. 32 (1967), 3478頁)、 XeF_2 (JP2000/ 119201)、 SF_4 (G. Siegemund, Liebigs Ann. Chem., 1979, 1280頁、E.R. Bissell, J. of Organic Chem., 29, (1964), 1591頁)、 SbF_5 (G.G. Belenkii 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)、 MoF_6 (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 COF_3 (US6162955) などを用いて、ペンタ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。

20

【 0 0 0 5 】

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。

【 0 0 0 6 】

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、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。

30

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。

【 0 0 0 7 】

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 [T a C p_2 (C_2H_4) 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。

40

【 0 0 0 8 】

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。

50

【 0 0 0 9 】

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。

【 0 0 1 0 】

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。

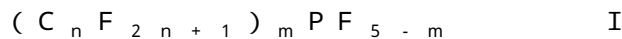
【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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、それぞれの場合、 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。

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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種のため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。それぞれの塩基は、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。

【 0 0 1 5 】

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。

【 0 0 1 6 】

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、水酸化リチウム一水和物、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、水酸化バリウム八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。

【 0 0 1 7 】

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。

【 0 0 1 8 】

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ャール試薬からなる群から選択することができる。

10

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

塩基の上記のクラスの一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

【 0 0 2 1 】

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。

【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

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

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

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。

【 0 0 2 7 】

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

【 0 0 2 8 】

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。

【 0 0 2 9 】

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。

【 0 0 3 0 】

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。

【 0 0 3 1 】

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。

【 0 0 3 2 】

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。

【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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。

【 0 0 3 6 】

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kan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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

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。

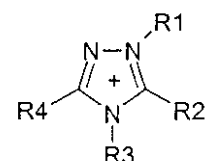
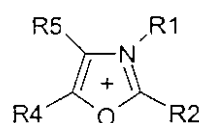
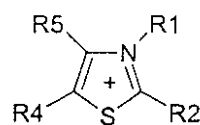
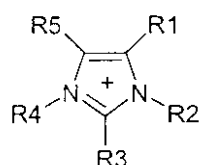
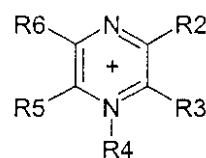
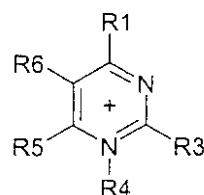
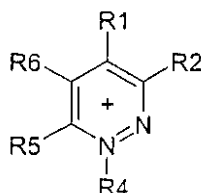
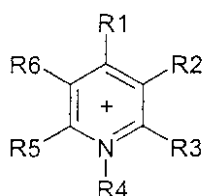
【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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)H_x）₂、O（C_nF_(2n+1-x)H_x）、SO₂（C_nF_(2n+1-x)H_x）、C_nF_(2n+1-x)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。

【 0 0 4 2 】

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。

【 0 0 4 3 】

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ができることは更なる長所である。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 の浴温度で冷却する。25.53 g (59.9 mmol) のジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランをその後、15分わたって、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(ペンタフルオロエチル)ホスホランのアルカリ加水分解により形成される、ガスのペンタフルオロエタンを、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 の沸点を有する、6.67 g の固体状ペンタフルオロエタンが、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ペンタ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(ペンタフルオロエチル)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(ペンタフルオロエチル)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 で2時間乾燥する。

【0050】

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

³ のメタノールを用いて抽出する。メタノールをその後、120 Pa の減圧下で留去し、ビス(ペンタフルオロエチル)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19.0 g であり、用いられたジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランに基づいて、93.2 %に相当する。

ペンタフルオロエタンは、¹H - NMR および ¹⁹F - NMR 分光法により、ならびにビス(ペンタフルオロエチル)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】

ペンタフルオロエタン

¹H - NMR および ¹⁹F - NMR スペクトルを、Bruker WP 80 SY 分光計で、¹H に 10
対し 80.1 MHz、および ¹⁹F に対し 75.4 MHz の振動数、および -70 ° で記録する。このために、5 mm 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、 δ 、ppm)

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

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、 δ 、ppm)

-86.54 s (CF₃); -138.55 d (CHF₂); ²J_{H, F} = 52.5 Hz 20

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(ペンタフルオロエチル)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 282.4 MHz、および ³¹P に対し 121.5 MHz 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、 δ 、ppm)

-80.38 m (CF₃); -125.12 dm (CHF₂); ²J_{P, F} = 67.3 Hz 30

³¹P - NMR スペクトル:

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

0.72 q u i n; ²J_{P, F} = 67.2 Hz

【0053】

例 2

5.99 g (142.8 mmol) の水酸化リチウム-水和物を、フラスコ中の水 150 cm³ に溶解させ、生成溶液を浴温度 -10 ° で冷却する。19.30 g (45.3 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 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る 2 つのそれに続くトラップで冷却する。 40

4.95 g の固体状ペンタフルオロエタンが、冷却トラップ中に得られる。ペンタフルオロエタンの収率は、ジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランからこれらの条件下で除去されるペンタ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(ペンタフルオロエチル)ホスフィン酸リチウム((C₂F₅)₂P(O)OLi)、およびフッ化リチウムの溶液を含有する。ビス(ペンタフルオロエチル)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、 50

減圧下で水を除去する。ビス（ペンタフルオロエチル）ホスフィン酸リチウムの白色固体を 120 Pa 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、13.1 g のビス（ペンタフルオロエチル）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（ペンタフルオロエチル）ホスホランに基づいて、93.7 % の収率に相当する。

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

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。

【0055】

ビス（ペンタフルオロエチル）ホスフィン酸リチウム

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

^{19}F -NMR スペクトル：

（溶媒アセトン- D_6 、内部基準 CCl_3F 、 δ 、ppm）

-80.32 m (CF_3)；-125.08 dm (CF_2)； $^2J_{\text{P},\text{F}} = 72.6 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR スペクトル：

（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 重量 % の D_2O 、 δ 、ppm）

0.27 quin； $^2J_{\text{P},\text{F}} = 72.7 \text{ Hz}$

【0056】

例 3：

4.1 g (73.1 mmol) の水酸化カリウムをフラスコ中の水 150 cm^3 に溶解させ、生成溶液を浴温度 0 で冷却する。16.87 g (23.2 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、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-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。

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

1H-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、120 Pa 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 50 cm^3 のメタノールで抽出し、フラクションを集め、125 Pa の減圧下でその後、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 7.88 g 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 ^{19}F -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、 ^{19}F -NMR および ^{31}P -NMR 分光法により特徴付けられる。

【0058】

1H-ノナフルオロブタン

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

10

20

30

40

50

光計で、 ^1H に対しては 80.1 MHz 、および ^{19}F に対しては 75.4 MHz の振動数で、 -60 の温度で記録する。このために、 5 mm 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- D_6 フィルム、および外部基準としてアセトン- D_6 に溶解したTMSまたは CCl_3F が用いられる。

^1H -NMRスペクトル：

（アセトン- D_6 フィルム、フィルム内の基準TMS、 δ 、ppm）

6.14 t t ； $^2\text{J}_{\text{H},\text{F}} = 52.0\text{ Hz}$ ； $^3\text{J}_{\text{H},\text{F}} = 5.0\text{ Hz}$

^{19}F -NMRスペクトル：

（アセトン- D_6 フィルム、フィルム内の CCl_3F 、 δ 、ppm）

-81.31 t （ CF_3 ）； -127.93 m （ CF_2 ）； -131.06 m （ CF_2 ）；
 -137.92 dm （ CF_2 ）；

$^2\text{J}_{\text{H},\text{F}} = 52.0\text{ Hz}$

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

^{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 282.4 MHz 、 ^{31}P に対して 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 $\text{CF}_3\text{COOH} = 76.53\text{ ppm}$ 、 δ 、ppm） -82.69 t t （ CF_3 ）； -122.33 m （ CF_2 ）； -123.31 dm （ CF_2 ）；
 -127.46 t m （ CF_2 ）；

$^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 79.5\text{ Hz}$ ； $^4\text{J}_{\text{F},\text{F}} = 9.6\text{ Hz}$ ； $^4\text{J}_{\text{F},\text{F}} = 12.0\text{ Hz}$ ； $\text{J}_{\text{F},\text{F}} = 1.5\text{ Hz}$ ；

^{31}P -NMRスペクトル：

（溶媒 D_2O 、85重量%の内部基準 H_3PO_4 、 δ 、ppm）

4.81 quin ； $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 78.9\text{ Hz}$

【0060】

例4

7.0 g （ 124.8 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、生成溶液を浴温度 $70\sim 80$ で温める。 12.18 g （ 16.8 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、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く続くトラップで収集する。

6.12 g 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。

【0061】

フラスコ内に残存する残留物を、 50 cm^3 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、 120 Pa 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 $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2$ をその後、乾燥残留物から、2部分のそれぞれ 50 cm^3 のメタノールを用いて抽出し、

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、125 Pa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5.0 g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 ^{19}F -NMR分光法により、ならびに(n-ノナフルオロブチル)ホスホン酸ジカリウムは、 ^{19}F -NMRおよび ^{31}P -NMR分光法により特徴付けられる。

^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 $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2$

10

^{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、 ^{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 $\text{CF}_3\text{COOH} = 76.53 \text{ ppm}$ 、 $\text{ppm} - 81.64 \text{ t t}(\text{CF}_3)$ ； $-121.94 \text{ m}(\text{CF}_2)$ ； $-122.86 \text{ d m}(\text{CF}_2)$ ； $-126.66 \text{ t m}(\text{CF}_2)$ ；

$^2\text{J}_{\text{P}, \text{F}} = 68.9 \text{ Hz}$ ； $^4\text{J}_{\text{F}, \text{F}} = 9.6 \text{ Hz}$ ； $^4\text{J}_{\text{F}, \text{F}} = 13.4 \text{ Hz}$ ； $\text{J}_{\text{F}, \text{F}} = 3.9 \text{ Hz}$

^{31}P -NMRスペクトル：

20

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

4.00 t t ； $^2\text{J}_{\text{P}, \text{F}} = 68.8 \text{ Hz}$ ； $^3\text{J}_{\text{P}, \text{F}} = 3.4 \text{ Hz}$

【0062】

例5：

8.0 g (190.5 mmol)の水酸化リチウム一水和物を、フラスコ中の15 cm³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。21.21 g (29.2 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。

30

7.24 g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50 cm³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 $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{OLi})_2$ 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、120 Paの減圧下、および100 の浴温度で2時間乾燥する。8.0 g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。

40

^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)ホスホン酸ジリチウムは、 ^{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。

【0064】

50

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）

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

(溶媒 D₂O、D₂O 中 85 重量%の基準 H₃PO₄、
、ppm)

【 0 0 6 8 】

10

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。

20

○

例 8 :

30

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。

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

○

例 9

40

○

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

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 $[(C_2H_5)_4N]_2[C_2F_5PO_3] \cdot 2[(C_2H_5)_4N]F \cdot 8H_2O$ が得られる。
【0071】

$[(C_2H_5)_4N]_2[C_2F_5PO_3] \cdot 2[(C_2H_5)_4N]F \cdot 8H_2O$ は、 1H -NMR、 ^{19}F -NMRおよび ^{31}P -NMR分光法、ならびに元素分析により特徴付けられる。

^{19}F -NMR、 1H -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で、 ^{31}P に対しては121.5 MHzの振動数で記録される。

^{19}F -NMRスペクトル：

(溶媒アセトニトリル- D_3 、基準 CCl_3F 、 δ 、ppm)
- 79.41 dt (CF_3) ; - 126.74 dq (CF_2) ; - 111.74 ($2F$) ; $^2J_{P,F} = 54.0$ Hz ; $^3J_{P,F} = 1.1$ Hz ; $^3J_{F,F} = 1.0$ Hz

1H -NMRスペクトル：

(溶媒アセトニトリル- D_3 、基準TMS、 δ 、ppm)
1.21 t m (CH_3) ; 3.28 q (CH_2) ; $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz
 H_2O 分子と溶媒の重水素との間でプロトン交換が起こる；

^{31}P -NMRスペクトル：

(溶媒アセトニトリル- D_3 、アセトニトリル- D_3 中85重量%の基準 H_3PO_4 - 15重量%の D_2O 、 δ 、ppm)
- 1.77 t ; $^2J_{P,F} = 54.2$ Hz

元素分析：

$C_{34}H_{96}F_5N_4O_{11}P$ 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)の水酸化バリウム八水和物を、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(ペンタフルオロエチル)ホスホランをその後、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、150 の温度で温め、さらに2時間この温度で攪拌する。

ジフルオロトリス(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、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き、78.3%である。

【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。ペンタ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のペンタフルオロホスホン酸バリウム $[(C_2F_5P(O)O_2)Ba]$ が得られ、用いられたジフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)ホスホランに基づき、59.2%の収率に相当する。

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

10

20

30

40

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

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

^{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 ; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 70.3 \text{ Hz}$

【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 cm^3 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 cm^3 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 ($[\text{n-C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})\text{O}_2]\text{Ba}$) が得られ、用いられたジフルオロトリス (ペンタフルオロエチル) 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 t t (CF_3) ; - 122.29 m (CF_2) ; - 123.66 d t m (CF_2) ; - 126.76 t m (CF_2) ;

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

^{31}P -NMR スペクトル：

10

20

30

40

50

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

2.22 t ; $^2J_{P,F} = 76.1\text{ Hz}$

【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(ペンタフルオロエチル)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 の純粋なペンタ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(ペンタフルオロエチル)ホスホランから除去される 3 つのペンタフルオロエチル基に基づき、92.2%の収率に相当する。

10

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。

。

【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。

20

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 つのペンタ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。

30

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(ペンタフルオロエチル)ホスフィン酸

4.09 g (12.0 mmol) のビス(ペンタフルオロエチル)ホスフィン酸カリウムを、8.71 g (88.9 mmol) の 100% 硫酸 H_2SO_4 を含む蒸留フラスコに導入し、生成ビス(ペンタフルオロエチル)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(ペンタフルオロエチル)ホスフィン酸 $(C_2F_5)_2P(O)OH$ が得られ、89.5%の収率に相当する。

40

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 H_2SO_4 を、50 cm³ の水中 3.42 g (10.2 mmol) のペンタ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。ペンタフルオロエチルホスホン酸 $C_2F_5P(O)(OH)_2$ が得られ、83.8%の収率

50

に相当する。

^{19}F - NMR スペクトル：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 、基準 CCl_3F 、 δ 、ppm)

- 81.03 t (CF_3) ; - 126.74 dq (CF_2) ; $J^2_{\text{P}, \text{F}} = 89.4 \text{ Hz}$
 $J^3_{\text{F}, \text{F}} = 1.6 \text{ Hz}$

^1H - NMR スペクトル：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 、基準 TMS、 δ 、ppm)

11.26 br. s (OH)

^{31}P - NMR スペクトル

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ; 基準：アセトニトリル - D_3 中 85 重量%の H_3PO_4
 - 15 重量%の D_2O) :

- 3.40 t、 $J^2_{\text{P}, \text{F}} = 89.6 \text{ Hz}$

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、 ^{19}F - NMR、 ^{31}P - NMR および ^1H - NMR 分光法により特徴付けられた：

【0083】

^{19}F - NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ; 基準： CCl_3F) :

- 79.49 s (CF_3) ; - 122.10 d (CF_2) ; $J^2_{\text{P}, \text{F}} = 54.6 \text{ Hz}$

^1H - NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ; 基準：TMS) :

1.20 t m (12 H、4 CH_3) ; 3.29 q (8 H、4 CH_2) ; $J^3_{\text{H}, \text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$

^{31}P - NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ; 基準：85% H_3PO_4) :

- 2.28 t ; $J^2_{\text{P}, \text{F}} = 54.9 \text{ Hz}$

【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、 ^{19}F - NMR、 ^{31}P - NMR、および ^1H - NMR 分光法により特徴づけられ

10

20

30

40

50

た：

【 0 0 8 5 】

^{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 t t (CF_3)；- 119.57 m (CF_2)；- 119.72 d m (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 t m (12 H、4 CH_3)；3.27 q (8 H、4 CH_2)； $J^3_{\text{H}, \text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$

^{31}P - NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準：85% H_3PO_4)：

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

【 0 0 8 6 】

例 18：

例 15 に記載されるように合成された 1.43 g のペンタフルオロエチルホスホン酸を、 15 cm^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 ($\text{pH} = 7$)。3 cm^3 の水中に 2.09 g (11.9 mmol) 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、120 Pa の減圧下、および 60 の浴温度で 1 時間乾燥する。10 cm^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、5 cm^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 1.4 Pa の減圧下、および 80 の浴温度で 1.5 時間乾燥する。

2.56 g 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 ^{19}F - NMR、および ^1H - NMR 分光法により特徴付けられる：

【 0 0 8 7 】

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

^{31}P - NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル - D_3 ；基準：85% H_3PO_4)：

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

【 0 0 8 8 】

例 19：

13 cm^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 2.4 g (12.0 mmol) 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 14.86 g 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 1.4 Pa の減圧下、

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 $[(C_4H_9)_4P^+]_2 C_2F_5P(O)O_2^{2-}$ は、 ^{19}F -NMR、 ^{31}P -NMR、および 1H -NMR 分光法により特徴づけられた：

^{19}F -NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル- D_3 ；基準： CCl_3F)：

- 79.39 s (CF_3)；- 121.98 d (CF_2)； $J^2_{P,F} = 54.2$ Hz

1H -NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル- D_3 ；基準：TMS)

0.93 t (12 H、4 CH_3)；1.45 m (16 H、8 CH_2)；2.37 m (8 H、4 CH_2)； $J^3_{H,H} = 7.1$ Hz

^{31}P -NMR スペクトル、ppm：

(溶媒：アセトニトリル- D_3 ；基準：85% H_3PO_4)：

- 1.84 t (1 P)；32.73 m (2 P)； $J^2_{P,F} = 54.6$ 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、プリンツェンシュトラッセ 1 0 4
- (72)発明者 ヴァイデン, ミハエル
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 - ビーマン, ウルス
ドイツ連邦共和国 6 4 6 4 6 ヘッペンハイム、レーベンシュトラッセ 1 0 3
- (72)発明者 ハイダー, ウド
イギリス国 ウィンチェスター エスオー 2 2 4 エイチゼット、ウイントワース 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、ヴェルトシュトラッセ 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 ミュールハイムノルア、フェーレンカンブ 3

審査官 野口 勝彦

- (56)参考文献 特開昭 4 7 - 0 2 5 0 8 0 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 5 3 1 8 3 (J P , A)
Zhurnal Obshchei Khimii , 1 9 8 9 年 , Vol. 5 9 , p. 2 5 1 2 - 2 5 1 5
Inorganic Chemistry , 1 9 7 7 年 , Vol. 1 6 , p. 1 4 6 3 - 1 4 7 0
Inorganic Chemistry , 1 9 8 6 年 , Vol. 2 5 , p. 3 1 2 8 - 3 1 3 1
Inorganic Chemistry , 1 9 8 8 年 , Vol. 2 7 , p. 2 9 1 3 - 2 9 1 6
Zhurnal Obshchei Khimii , 1 9 8 9 年 , Vol. 5 9 , p. 5 3 4 - 5 3 7

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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