

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年2月11日(11.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/025009 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 21/18 (2006.01) C07C 17/35 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/029790
- (22) 国際出願日: 2020年8月4日(04.08.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-144222 2019年8月6日(06.08.2019) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 裕子(ITO, Yuuko); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 仲上 翼(NAKAUE, Tsubasa); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 茶木 勇博(CHAKI, Takehiro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 臼井 隆(USUI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 岩本 智行(IWAMOTO, Tomoyuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 串田 恵(KUSHIDA, Megumi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: OLEFIN COMPOUND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: オレフィン化合物の製造方法

(57) Abstract: Provided is an olefin compound production method that uses a reaction with a base and that enables obtaining a target product with a purity higher than those obtained through conventional technologies. Specifically, provided is an olefin compound production method for obtaining an olefin compound from which hydrogen phosphide had been removed by causing a reaction between a base and a salt of a phosphorus-containing olefin compound, wherein the temperature of the reaction is 50°C or less.

(57) 要約: 従来技術に比して純度の高い目的物を得ることができる、塩基との反応を用いたオレフィン化合物の製造方法を提供する。具体的には、リン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させることにより脱リン化水素したオレフィン化合物を得るオレフィン化合物の製造方法であって、前記反応の温度が50°C以下である、オレフィン化合物の製造方法を提供する。



WO 2021/025009 A1

明 細 書

発明の名称：オレフィン化合物の製造方法

技術分野

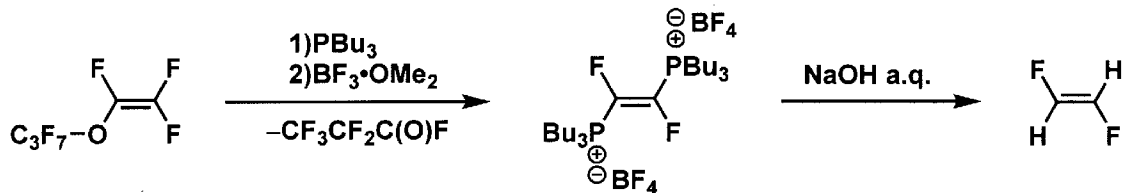
[0001] 本開示は、オレフィン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] (E)-1, 2-ジフルオロエチレン（以下、「R1132(E)」と表記する）は、地球温暖化係数（GWP）が小さいため、温室効果ガスであるジフルオロメタン（R-32）、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン（R-125）を代替する冷媒として注目されている。

[0003] 従来、R1132(E)の製造方法としては、例えば非特許文献1において下記手順に沿って目的物を含む反応生成物が得られることが報告されている（Abstract並びに3.2. Reactions of olefin 1 with Pbu₃の特に3.2.2）。

[0004] [化1]



[0005] 上記報告例によれば、目的物であるR1132(E)の他、シス及びトランス-1H-ノナフルオロ-2-プロピキシエテン（シス：トランス=1：5）が不純物として約16%（1.9gに対して0.3g）混在することが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of Fluorine Chemistry 123 (2003) 43-49

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、従来技術に比して

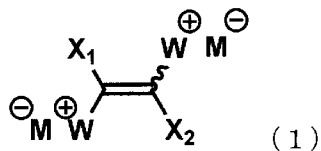
純度の高い目的物を得ることができる、塩基との反応を用いたオレフィン化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示は、例えば、以下の項に記載の発明を包含する。

1. 下記一般式(1)

[0009] [化2]

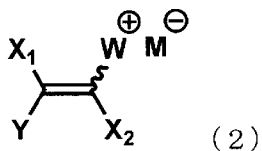


[0010] [式中、X₁及びX₂は、独立してF、Cl、Br、I又はHを示す。W⁺は、同一又は異なってPR₃又はPOR₃(但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでいてもよい。)からなる1価のカチオンを示す。前記R₃に含まれる3つのRは、同一又は異なってもよい。M⁻は、原子又は化合物からなる1価のアニオンを示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩A、

下記一般式(2)

[0011] [化3]



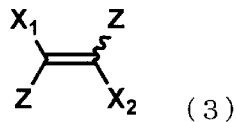
[0012] [式中、X₁、X₂、W⁺及びM⁻は、前記と同じである。Yは、F、Cl、Br、I、H、アルキル基、アルキルエーテル基、フルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩B、

下記一般式(3)

[0013]

[化4]

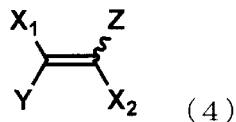


[0014] [式中、 X_1 及び X_2 は、前記と同じである。Zは、同一又は異なってP (=O) (OR)₂ (但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。)を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩C、並びに

下記一般式(4)

[0015] [化5]



[0016] [式中、 X_1 、 X_2 、Y及びZは、前記と同じである。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩D、

からなる群から選択される少なくとも一種のリン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させることにより脱リン化水素したオレフィン化合物を得るオレフィン化合物の製造方法であって、

前記反応の温度が50℃以下である、オレフィン化合物の製造方法。

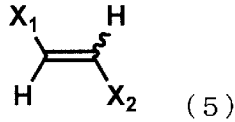
2. 前記反応の温度が15℃以上50℃以下である、上記項1に記載のオレフィン化合物の製造方法。

3. 前記反応は、前記リン含有オレフィン化合物塩を溶媒中又は分散媒中で反応させる、上記項1又は2に記載のオレフィン化合物の製造方法。

4. 前記リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩A及びリン含有オレフィン化合物塩Cの少なくとも一種であり、オレフィン化合物が下記一般式(5)

[0017]

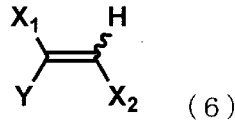
[化6]

[0018] [式中、 X_1 及び X_2 は、前記と同じである。]

で表される、上記項1～3のいずれかに記載のオレフィン化合物の製造方法。

5. 前記リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩B及びリン含有オレフィン化合物塩Dの少なくとも一種であり、オレフィン化合物が下記一般式(6)

[0019] [化7]

[0020] [式中、 X_1 、 X_2 及びYは、前記と同じである。]

で表される、上記項1～3のいずれかに記載のオレフィン化合物の製造方法。

6. 前記オレフィン化合物は、(E)-1,2-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1-ジフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも一種である、上記項1～5のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

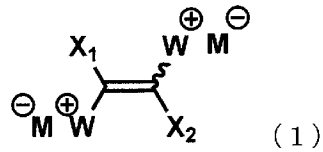
[0021] 本開示のオレフィン化合物の製造方法は、特定のリン含有オレフィン化合物塩を50℃以下の温度で塩基と反応させることにより、脱リン化水素した高純度のオレフィン化合物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本開示のオレフィン化合物の製造方法は、下記一般式(1)

[0023]

[化8]

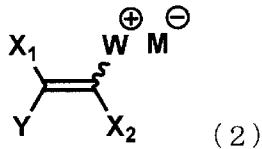


[0024] [式中、 X_1 及び X_2 は、独立してF、Cl、Br、I又はHを示す。 W^+ は、同一又は異なって PR_3 又は POR_3 （但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでいてもよい。）からなる1価のカチオンを示す。前記 R_3 に含まれる3つのRは、同一又は異なってもよい。 M^- は、原子又は化合物からなる1価のアニオンを示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩A、

下記一般式（2）

[0025] [化9]

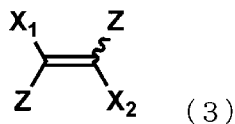


[0026] [式中、 X_1 、 X_2 、 W^+ 及び M^- は、前記と同じである。Yは、F、Cl、Br、I、H、アルキル基、アルキルエーテル基、フルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩B、

下記一般式（3）

[0027] [化10]

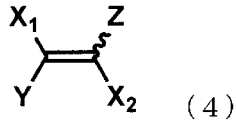


[0028] [式中、 X_1 及び X_2 は、前記と同じである。Zは、同一又は異なって $P(=O)(OR)_2$ （但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでいてもよい。）を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩C、並びに

下記一般式(4)

[0029] [化11]



[0030] [式中、 X_1 、 X_2 、 Y 及び Z は、前記と同じである。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩D、

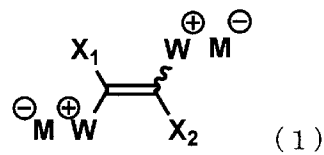
からなる群から選択される少なくとも一種のリン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させることにより脱リン化水素したオレフィン化合物を得るオレフィン化合物の製造方法であって、

前記反応の温度が50℃以下であることを特徴とする。

[0031] 上記特徴を有する本開示のオレフィン化合物の製造方法は、特定のリン含有オレフィン化合物塩を50℃以下の温度で塩基と反応させることにより、脱リン化水素した高純度のオレフィン化合物を製造することができる。

[0032] 上記リン含有オレフィン化合物塩Aは、下記一般式(1)

[0033] [化12]



[0034] [式中、 X_1 及び X_2 は、独立してF、Cl、Br、I又はHを示す。 W^+ は、同一又は異なって PR_3 又は POR_3 （但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。）からなる1価のカチオンを示す。前記 R_3 に含まれる3つのRは、同一又は異なってもよい。 M^- は、原子又は化合物からなる1価のアニオンを示す。]

で表される。

[0035] 上記 X_1 及び X_2 は、独立してF、Cl、Br、I又はHを示す。これらの中でも、目的物のオレフィン化合物がR1132(E)である場合には X_1 及

び X_2 は共にFであることが好ましい。

[0036] 上記 W^+ は、同一又は異なって PR_3 又は POR_3 （但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでいてもよい。）からなる1価のカチオンを示す。つまり、 W^+ は、有機ホスフィン化合物のカチオンである。

[0037] 上記RはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでいてもよい。当該基の骨格の一種の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、その他、上記要件を満たす二重結合又は三重結合を有する炭化水素基が挙げられる。これらの炭化水素基は、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含む置換基を有していてもよい。

[0038] 上記アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基（以下、「アルキル基等」と総称する。）の炭素数は限定的ではない。なお、アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～6が更に好ましく、1～4が最も好ましい。また、アルケニル基及びアルキニル基の炭素数は2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～6が更に好ましく、2～4が最も好ましい。上記アルキル基等が環状構造の場合には、その炭素数は4～12が好ましく、4～10がより好ましく、5～8が更に好ましく、6～8が最も好ましい。

[0039] 上記アルキル基等の構造は上記Rの規定を満たす限り特に限定されない。上記アルキル基等は、直鎖状でもよく、側鎖を有していてもよい。上記アルキル基等は、鎖状構造でもよく、環状構造（シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はシクロアルキニル基）でもよい。また、上記アルキル基等は、C及びH以外の原子を含む置換基を1種又は2種以上有していてもよい。更に、上記アルキル基等は、前記置換基以外に鎖状構造中又は環状構造中にC及びH以外の原子を1種又は2種以上含んでいてもよい。上記C及びH以外の原子としては、例えば、O、N及びSの1種又は2種以上が挙げられる。

- [0040] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及び2-メチルシクロヘキシル基が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びイソプロペニル基が挙げられる。上記シクロアルケニル基としては、例えば、シクロヘキセニル基が挙げられる。
- [0041] 上記アリール基、アリールアルキル基及びアリールアルケニル基（以下、「アリール基等」と総称する。）の炭素数は限定的ではないが、炭素数は6～15が好ましく、6～12がより好ましく、6～10が更に好ましい。
- [0042] 上記アリール基等の構造は上記Rの規定を満たす限り特に限定されない。上記アリール基等は、置換基を1種又は2種以上を有していてもよい。例えば、上記アリール基等に含まれる芳香環は、置換基を1種又は2種以上有していてもよい。当該置換基の位置は、*o*-、*m*-及び*p*-のいずれでもよい。当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子等）、アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基及びアルコキシ基の1種又は2種以上が挙げられる。これらの置換基が芳香環に位置する場合、当該置換基の位置は、*o*-、*m*-及び*p*-のいずれでもよい。
- [0043] 上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、メトキシフェニル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、エトキシフェニル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ピフェニリル基等が挙げられる。上記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、メトキシベンジル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、エトキシベンジル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、フェネチル基等挙げられる。上記アリールアルケニル基としては、例えば、スチリル基、シン

ナミル基等が挙げられる。

[0044] 上記 PR_3 及び POR_3 に含まれる 3 つの R は、互いに結合して環を形成してもよい。該環の構造には特に限定はない。例えば、その環員数は、通常、リン原子を含めて 4 員環～10 員環、好ましくは 5 員環～8 員環とすることができる。その環員数は通常、5 員環又は 6 員環である。上記環は、その構造中にヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等）を含んでいてもよい。更に、上記環は、他の置換基を有していてもよい。また、上記環は、その構造中に不飽和結合を有していてもよい。

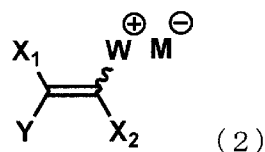
[0045] 上記 PR_3 及び POR_3 に含まれる 3 つの R は、同一構造でもよく、異なる構造でもよい。

[0046] M^- は、原子又は化合物からなる 1 価のアニオンを示す。

[0047] 上記アニオンを形成する原子又は化合物は、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素のハロゲンイオン；ギ酸、酢酸、シュウ酸等のカルボキシルイオン；メタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ等のスルホナートイオン；フッ化アンチモンイオン；フッ化リンイオン；フッ化ヒ素イオン；フッ化ホウ素イオン；過塩素酸イオン等が挙げられる。これらの中でも、目的物のオレフィン化合物が $R_1R_2R_3$ (E) である場合にはフッ化ホウ素イオンであることが好ましい。

[0048] 上記リン含有オレフィン化合物塩 B は、下記一般式 (2)

[0049] [化13]



[0050] [式中、 X_1 、 X_2 、 W^+ 及び M^- は、前記と同じである。Yは、F、Cl、Br、I、H、アルキル基、アルキルエーテル基、フルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基を示す。]

で表される。

[0051] 上記 X_1 , X_2 , W^+ 及び M^- は、リン含有オレフィン化合物塩Aの説明と同じである。

[0052] 上記Yは、F, Cl, Br, I, H, アルキル基, アルキルエーテル基, フルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基を示す。

[0053] 上記アルキル基としては、リン含有オレフィン化合物塩AのR（アルキル基）の説明と同じである。

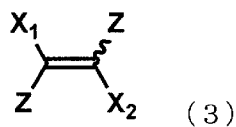
[0054] 上記アルキルエーテル基としては、リン含有オレフィン化合物塩AのR（アルキル基）に酸素原子が結合した化合物である。

[0055] 上記フルオロアルキル基としては、炭素原子上にフッ素原子が任意の数、任意の組み合わせで置換した化合物である。その中でも炭素数1～4の化合物が好ましく、炭素数が1の化合物が特に好ましい。

[0056] 上記フルオロアルキルエーテル基としては、上記フルオロアルキル基に酸素原子が結合した化合物である。

[0057] 上記リン含有オレフィン化合物塩Cは、下記一般式(3)

[0058] [化14]



[0059] [式中、 X_1 及び X_2 は、前記と同じである。Zは、同一又は異なってP(=O)(OR)₂(但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。)を示す。]

で表される。

[0060] 上記 X_1 及び X_2 は、リン含有オレフィン化合物塩Aの説明と同じである。

[0061] 上記Zは、同一又は異なってP(=O)(OR)₂(但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。)を示す。

[0062] 上記RはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。当

該基の骨格の一種の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、その他、上記要件を満たす二重結合又は三重結合を有する炭化水素基が挙げられる。これらの炭化水素基は、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含む置換基を有していてもよい。

[0063] 上記アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基（以下、「アルキル基等」と総称する。）の炭素数は限定的ではない。なお、アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～6が更に好ましく、1～4が最も好ましい。また、アルケニル基及びアルキニル基の炭素数は2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～6が更に好ましく、2～4が最も好ましい。上記アルキル基等が環状構造の場合には、その炭素数は4～12が好ましく、4～10がより好ましく、5～8が更に好ましく、6～8が最も好ましい。

[0064] 上記アルキル基等の構造は上記Rの規定を満たす限り特に限定されない。上記アルキル基等は、直鎖状でもよく、側鎖を有していてもよい。上記アルキル基等は、鎖状構造でもよく、環状構造（シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はシクロアルキニル基）でもよい。また、上記アルキル基等は、C及びH以外の原子を含む置換基を1種又は2種以上有していてもよい。更に、上記アルキル基等は、前記置換基以外に鎖状構造中又は環状構造中にC及びH以外の原子を1種又は2種以上含んでいてもよい。上記C及びH以外の原子としては、例えば、O、N及びSの1種又は2種以上が挙げられる。

[0065] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及び2-メチルシクロヘキシル基が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びイソプロペニル基が挙げら

れる。上記シクロアルケニル基としては、例えば、シクロヘキセニル基が挙げられる。

[0066] 上記アリール基、アリールアルキル基及びアリールアルケニル基（以下、「アリール基等」と総称する。）の炭素数は限定的ではないが、炭素数は6～15が好ましく、6～12がより好ましく、6～10が更に好ましい。

[0067] 上記アリール基等の構造は上記Rの規定を満たす限り特に限定されない。上記アリール基等は、置換基を1種又は2種以上を有していてもよい。例えば、上記アリール基等に含まれる芳香環は、置換基を1種又は2種以上有していてもよい。当該置換基の位置は、*o*-、*m*-及び*p*-のいずれでもよい。当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子等）、アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基及びアルコキシ基の1種又は2種以上が挙げられる。これらの置換基が芳香環に位置する場合、当該置換基の位置は、*o*-、*m*-及び*p*-のいずれでもよい。

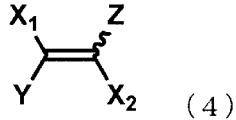
[0068] 上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、メトキシフェニル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、エトキシフェニル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニリル基等が挙げられる。上記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、メトキシベンジル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、エトキシベンジル基（*o*-、*m*-及び*p*-）、フェネチル基等挙げられる。上記アリールアルケニル基としては、例えば、スチリル基、シンナミル基等が挙げられる。

[0069] 上記P(=O)(OR)₂に含まれる2つのRは、互いに結合して環を形成してもよい。該環の構造には特に限定はない。例えば、その環員数は、通常、リン原子を含めて4員環～10員環、好ましくは5員環～8員環とすることができる。その環員数は通常、5員環又は6員環である。上記環は、その構造中にヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等）を含んでいてもよい。更に、上記環は、他の置換基を有していてもよい。また、上記環は

、その構造中に不飽和結合を有していてもよい。更に、上記P (=O) (OR)₂に含まれる2つのRは、同一構造でもよく、異なる構造でもよい。

[0070] 上記リン含有オレフィン化合物塩Dは、下記一般式(4)

[0071] [化15]



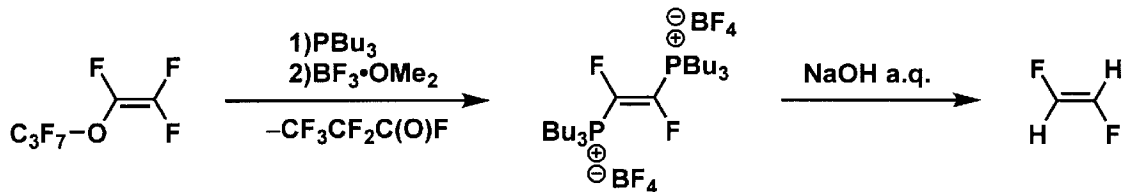
[0072] [式中、X₁、X₂、Y及びZは、前記と同じである。]

で表される。

[0073] 上記X₁、X₂、Y及びZは、リン含有オレフィン化合物塩A、Cの説明と同じである。

[0074] このようなリン含有オレフィン化合物塩A~Dは、いずれも塩基と反応させることにより脱リン化水素して目的のオレフィン化合物を生成するものであればよく、例えば、下記；

[0075] [化16]



[0076] のようなR1132(E)の製造プロセスにおいて、塩基との反応に供するリン含有オレフィン化合物塩は、本開示におけるリン含有オレフィン化合物塩Aの具体例の一つである。なお、例えば上記R1132(E)の製造プロセスであれば、リン含有オレフィン化合物塩(結晶体)には、(トランス-2-パーフルオロプロポキシ-1,2-ジフルオロエー1-ニル)(トリブチル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、(シス-2-パーフルオロプロポキシ-1,2-ジフルオロエー1-ニル)(トリブチル)ホスホニウムテトラフルオロボレート及びパーフルオロプロポキシビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種の不純物が含まれ得る。これらの不純物は、リン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させるに先だって必要に

応じて再結晶等の精製方法によりその一部又は全部を除去しておいてもよい。

[0077] 本開示のオレフィン化合物の製造方法は、上記リン含有オレフィン化合物塩A～Dの少なくとも一種のリン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させることにより脱リン化水素したオレフィン化合物を得るオレフィン化合物の製造方法であって、前記反応の温度が50℃以下である。この反応の温度は、塩基との反応に際し、開始から終了まで50℃以下に維持することを意味し、好ましくは15℃以上50℃以下であり、上限値は40℃以下がより好ましい。

[0078] 本開示の製造方法によれば、トリフルオロエチレン、ペンタフルオロエタン(R-125)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)等の副生を抑制して目的物の純度を高めることができるが、上記反応の温度が40℃以下の場合にはこの効果がより得られ易くなる。

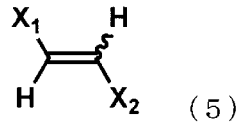
[0079] 本開示の製造方法において、前記反応の圧力は限定的ではないが、0.6 MPa以下に設定することが好ましく、-0.1～0 MPa程度がより好ましい。かかる圧力範囲に設定することにより、目的物であるオレフィン化合物を含む反応ガスが反応液への溶解を防止又は抑制することができる。なお、本明細書における圧力は、特に断らない限りゲージ圧を意味する。

[0080] 本開示では、リン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させるに際し、不必要な発熱を抑制するためにリン含有オレフィン化合物塩を溶媒中又は分散媒中で塩基と反応させることが好ましい。これにより反応熱を効率的に除熱しながら反応させることができる。前記溶媒又は分散媒としては、例えば、水、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。また、塩基溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の各種塩基の20～48質量%水溶液などを好適に用いることができる。かかる濃度範囲（特に20～25質量%）の各種塩基を用いることにより、反応熱の除熱効率を高めることができる。

[0081] 本開示では、リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩

A及びリン含有オレフィン化合物塩Cの少なくとも一種である場合には、目的物であるオレフィン化合物は下記一般式（5）

[0082] [化17]

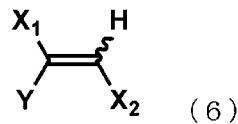


[0083] [式中、X₁及びX₂は、前記と同じである。]

で表される。

[0084] また、リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩B及びリン含有オレフィン化合物塩Dの少なくとも一種である場合には、目的物であるオレフィン化合物は下記一般式（6）

[0085] [化18]



[0086] [式中、X₁、X₂及びYは、前記と同じである。]

で表される。

[0087] 本開示においては、目的物のオレフィン化合物としては、上記一般式（5）及び／又は（6）に含まれる（E）-1，2-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1，3，3，3-テトラフルオロプロペン及び1，1-ジフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも一種が好ましく、特に（E）-1，2-ジフルオロエチレン（R1132（E））であることが好ましい。

[0088] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示はこれらの例に何ら限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

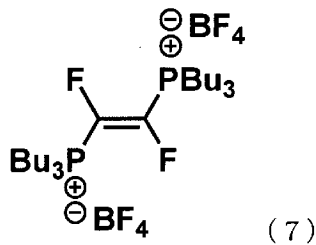
実施例

[0089] 以下、実施例に基づき、本開示の実施形態をより具体的に説明する。但し、本開示は実施例の範囲に限定されるものではない。

[0090] 実施例 1

下記式 (7) で示されるリン含有オレフィン化合物塩 100 質量部を溶媒 (水) 200 質量部に分散させ、48%水酸化ナトリウム水溶液を滴下して反応させた。反応温度は28~50℃の範囲に保ち、反応器内の圧力を0 MPa以下に維持し、R1132 (E) を製造した。

[0091] [化19]



[0092] 結果を下記表 1 に示す。

[0093] 実施例 2

反応温度を22~40℃に保持した以外は実施例 1 と同様にして R1132 (E) を製造した。結果を下記表 1 に示す。

[0094] 実施例 3

反応温度を20~35℃に保持し、反応器内の圧力を0.36 MPa以下に維持した以外は実施例 1 と同様にして R1132 (E) を製造した。結果を下記表 1 に示す。

[0095] 実施例 4

反応温度を30℃で一定に保った以外は実施例 1 と同様にして R1132 (E) を製造した。結果を下記表 1 に示す。

[0096] 実施例 5

反応温度を20~35℃に保持し、20%アンモニア水溶液を使用した以外は実施例 1 と同様にして R1132 (E) を製造した。結果を下記表 1 に示す。

[0097] 比較例 1

反応温度を70℃に保持し、溶媒を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして R1132 (E) を製造した。結果を下記表 1 に示す。

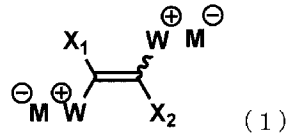
[0098] [表1]

	塩基	反応温度 (°C)	溶媒	反応圧力 (MPa)	GC (%)					
					アセチレン	トリフルオロ エチレン	R1132 (E)	R-125	R-134a	C ₄ F ₃ H ₃
実施例 1	48% NaOHaq.	28~50	水	-0.1~0	0.17	0.69	98.56	0.020	0.26	0.05
実施例 2	48% NaOHaq.	22~40	水	-0.1~ 0	0.29	-	99.58	-	-	0.12
実施例 3	48% NaOHaq.	20~35	水	-0.1~ 0.36	0.48	0.01	99.33	-	0.02	0.15
実施例 4	48% NaOHaq.	30	水	-0.1~0	0.49	-	99.30	-	-	0.21
実施例 5	20% NH ₃ aq.	20~35	水	-0.1~0	0.68	0.026	98.85	-	0.045	0.40
比較例 1	48% NaOHaq.	70	-	-	-	9.96	77.21	3.80	-	-

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (1)

[化1]

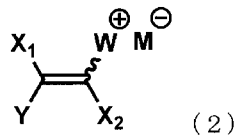


[式中、 X_1 及び X_2 は、独立してF、Cl、Br、I又はHを示す。W⁺は、同一又は異なってPR₃又はPOR₃（但しRはC及びHを含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C及びH以外の原子を含んでもよい。）からなる1価のカチオンを示す。前記R₃に含まれる3つのRは、同一又は異なってもよい。M⁻は、原子又は化合物からなる1価のアニオンを示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩A、

下記一般式 (2)

[化2]

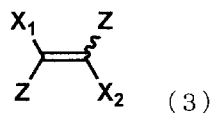


[式中、 X_1 、 X_2 、W⁺及びM⁻は、前記と同じである。Yは、F、Cl、Br、I、H、アルキル基、アルキルエーテル基、フルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩B、

下記一般式 (3)

[化3]



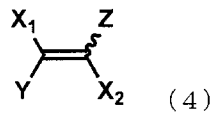
[式中、 X_1 及び X_2 は、前記と同じである。Zは、同一又は異なっ

て P (=O) (OR)₂ (但し R は C 及び H を含む飽和又は不飽和の構造を有する基であり、互いに結合して環を形成してもよく、C 及び H 以外の原子を含んでいてもよい。) を示す。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩 C、並びに

下記一般式 (4)

[化4]



[式中、X₁、X₂、Y 及び Z は、前記と同じである。]

で表されるリン含有オレフィン化合物塩 D、

からなる群から選択される少なくとも一種のリン含有オレフィン化合物塩を塩基と反応させることにより脱リン化水素したオレフィン化合物を得るオレフィン化合物の製造方法であって、

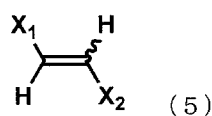
前記反応の温度が 5 0℃以下である、オレフィン化合物の製造方法。

[請求項2] 前記反応の温度が 1 5℃以上 5 0℃以下である、請求項 1 に記載のオレフィン化合物の製造方法。

[請求項3] 前記反応は、前記リン含有オレフィン化合物塩を溶媒中又は分散媒中で反応させる、請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン化合物の製造方法。

[請求項4] 前記リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩 A 及びリン含有オレフィン化合物塩 C の少なくとも一種であり、オレフィン化合物が下記一般式 (5)

[化5]



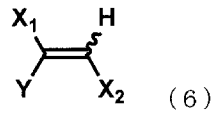
[式中、X₁ 及び X₂ は、前記と同じである。]

で表される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のオレフィン化合物の製

造方法。

[請求項5] 前記リン含有オレフィン化合物塩がリン含有オレフィン化合物塩B及びリン含有オレフィン化合物塩Dの少なくとも一種であり、オレフィン化合物が下記一般式(6)

[化6]



[式中、 X_1 、 X_2 及びYは、前記と同じである。]

で表される、請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン化合物の製造方法。

[請求項6] 前記オレフィン化合物は、(E)-1,2-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1-ジフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/029790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C07C21/18 (2006.01) i, C07C17/35 (2006.01) i FI: C07C17/35, C07C21/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C07C21/18, C07C17/35 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT (STN) Caplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FROHN, H. et al, The unusual reactivity of C ₃ F ₇ O ₂ CF=CF ₂ with P _t Bu ₃ and the complex hydrides M[EH ₄](M:Li, Na;E:B, Al); preparation of potassium perfluoro-2-propoxyeth-1-enyltrifluoroborate K[C ₃ F ₇ O ₂ CF=CFBF ₃], Journal of Fluorine Chemistry, 2003, vol. 123, pp. 43-49, abstract, 2.1.	1-6
Y	Hydrodefluorination of perfluoro-2-propoxyethene C ₃ F ₇ O ₂ CF=CF ₂ , Eq.(1)-(5), scheme 1	1-6
Y	BURTON, D. J. et al., Preparation of E-1, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropene, Z-1, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropene and E-1-iodopentafluoropropene, Journal of Fluorine Chemistry, 1989, vol. 44, no.1, pp. 167-174, p. 167, scheme, p. 168, second paragraph	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28.08.2020		Date of mailing of the international search report 08.09.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/029790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FROHN, H. et al., (Fluoroorgano) fluoroboranes and -fluoroborates. 2. Synthesis and spectroscopic characterization of potassium polyfluoroalken-1-yltrifluoroborates, <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> , 2001, vol. 627, no. 11, pp. 2499-2505, p. 2502, second paragraph from the bottom	1-6
A	ISHIHARA, T. et al., Effective dephosphorylation catalyzed by fluoride ion: a novel synthesis of terminal F-alkylacetylenes from F-alkanoyl chlorides, <i>Tetrahedron Letters</i> , 1984, vol. 25, no. 13, pp. 1377, 1378, entire text, all drawings	1-6
A	CONANT, J. B. et al., Addition reactions of the phosphorus halides. V. The formation of an unsaturated phosphonic acid, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1922, vol. 44, no. 11, pp. 2530-2536, entire text, all drawings	1-6
A	LAHRACHE, H. et al., Halodephosphorylation of a,b-unsaturated phosphonic acid monoesters, <i>Tetrahedron Letters</i> , 2005, vol. 46, pp. 1635-1637, entire text, all drawings	1-6
A	SU, D. et al., Synthesis of trans-1,2-difluoroethenediylbis (phosphonic acid) and other unsaturated phosphonic acids, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1990, vol. 112, pp. 3152-3155, entire text, all drawings	1-6
A	SPRAGUE, L. G. et al., Syntesis and characterization of (E) and (Z)-1, 2-difluoroethenediylbisphosponates, <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , 1990, vol. 49, pp. 75-85, entire text, all drawings	1-6
A	WO 2016/140317 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 09.09.2016 (2016-09-09), entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/029790

WO 2016/140317 A1 09.09.2016 US 2017/0369402 A1
entire text, all drawings
EP 3266758 A1
CN 107406354 A

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/35(2006.01)i FI: C07C17/35; C07C21/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) C07C21/18; C07C17/35 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CASREACT (STN)CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	FROHN, H. et al, The unusual reactivity of C ₃ F ₇ OCF=CF ₂ with PBu ₃ and the complex hydrides M[E ₄ H ₄](M:Li,Na;E:B,Al); preparation of potassium perfluoro-2-propoxyeth-1-enyltrifluoroborate K[C ₃ F ₇ OCF=CFBF ₃], Journal of Fluorine Chemistry, 2003, Vol.123, pp.43-49 Abstract, 2.1.Hydrodefluorination of perfluoro-2-propoxyethene C ₃ F ₇ OCF=CF ₂ , Eq.(1)~(5), Scheme 1	1-6
Y		1-6
Y	BURTON, D. J. et al., Preparation of E-1,2,3,3,3-pentafluoropropene, Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropene and E-1-iodopentafluoropropene, Journal of Fluorine Chemistry, 1989, Vol.44, No.1, pp.167-174 第167ページ SCHEME、第168ページ第2段落	1-6
Y	FROHN, H. et al., (Fluoroorgano)fluoroboranes and -fluoroborates. 2. Synthesis and spectroscopic characterization of potassium polyfluoroalken-1-yltrifluoroborates, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2001, Vol.627, No.11, pp.2499-2505 第2502ページ 下から2段落目	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28.08.2020	08.09.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 高森 ひとみ 4H 1778 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	ISHIHARA, T. et al., Effective dephosphorylation catalyzed by fluoride ion: a novel synthesis of terminal F-alkylacetylenes from F-alkanoyl chlorides, Tetrahedron Letters, 1984, Vol.25, No.13, pp.1377-1378 全文, 全図	1-6
A	CONANT, J.B. et al., Addition reactions of the phosphorus halides. V. The formation of an unsaturated phosphonic acid, J. Am. Chem. Soc., 1922, Vol.44, No.11, pp.2530-2536 全文, 全図	1-6
A	LAHRACHE, H. et al., Halodephosphorylation of α,β -unsaturated phosphonic acid monoesters, Tetrahedron Letters, 2005, Vol.46, pp.1635-1637 全文, 全図	1-6
A	SU, D. et al., Synthesis of trans-1,2-difluoroethenediylbis(phosphonic acid) and other unsaturated phosphonic acids, J. Am. Chem. Soc., 1990, Vol.112, pp.3152-3155 全文, 全図	1-6
A	SPRAGUE, L. G. et al., Synthesis and characterization of (E) and (Z)-1,2-difluoroethenediylbisphosphonates, Journal of Fluorine Chemistry, 1990, Vol.49, pp.75-85 全文, 全図	1-6
A	WO 2016/140317 A1 (旭硝子株式会社) 09.09.2016 (2016 - 09 - 09) 全文, 全図	1-6

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/029790

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/140317 A1	09.09.2016	US 2017/0369402 A1 全文, 全図	
		EP 3266758 A1	
		CN 107406354 A	