

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26800
(P2004-26800A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷**C07C 17/25**
C07C 21/18
C07C 21/20
// **C07B 61/00**

F 1

C07C 17/25
C07C 21/18
C07C 21/20
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4H006
4H039

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-62986 (P2003-62986)
 (22) 出願日 平成15年3月10日 (2003.3.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-63306 (P2002-63306)
 (32) 優先日 平成14年3月8日 (2002.3.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000157119
 関東電化工業株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
 (74) 代理人 100083747
 弁理士 狩野 剛志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】脱ハロゲン化反応によるペルフルオロ不飽和炭化水素の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有用なペルフルオロ不飽和炭化水素化合物であるペルフルオロアルカジエンまたはペルフルオロアルケンを、容易に、安全に、安価に高収率で製造することができる工業的に実用性の高い方法を提供する。

【解決手段】炭素鎖中の1つの炭素原子にヨウ素もしくは臭素から選択されるハロゲンが結合したジハロゲン化ペルフルオロアルカンまたはモノハロゲン化ペルフルオロアルカンを原料として使用する。反応溶媒として極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒を選択して、これに上記原料；アルキルジハライド、ハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される少なくとも1種の活性化剤；及び、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、Ni及びLiからなる群より選択される少なくとも1種の金属またはそれらの合金；を添加して、攪拌下、加熱ないしは沸騰還流条件下で脱ハロゲン化反応に付すことにより目的製品を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素鎖中に少なくとも 1 つの 2 重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素を製造する方法において、炭素鎖中の 1 つの炭素原子にヨウ素もしくは臭素から選択されるハロゲンが結合し、かつ該炭素原子に隣接する炭素原子にはフッ素が結合した 1 対の構造を少なくとも 1 つ有するハロゲン化フルオロ飽和炭化水素を、金属または合金の存在下、極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒と共に、加熱ないしは沸騰還流に付すことを特徴とするペルフルオロ不飽和炭化水素の製造方法。

【請求項 2】

炭素鎖中に 2 重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素である下記の一般式(1)で示されるペルフルオロアルカジエン、または下記の一般式(2)で示されるペルフルオロアルケンをそれぞれ製造する方法において、10



(式中、a と b は 0 ~ 2 の整数であり、同一または異なっていてもよい。R¹、R² は F、または直鎖、分枝、環状のペルフルオロアルカン基であり、同一または異なっていてもよい。この場合、分子中の総炭素数は 20 以下である。)



(式中、R¹、R² は前記と同意義であり、分子内の総炭素数は 20 以下である。また R³ も R¹、R² と同意義である。)

一般式(1)の製造においては、次式(3)で示されるジハロゲン化ペルフルオロアルカンを、20



(式中、a と b 及び R¹、R² は前記と同意義であり、X はヨウ素であるかもしくは臭素を示す。)

また一般式(2)の製造においては、次式(4)で示されるモノハロゲン化ペルフルオロアルカンを、30



(式中、R¹、R²、R³ 及び X は前記と同意義である。)

下記一般式(5)で示されるアルキルジハライド、下記の一般式(6)で示されるハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される少なくとも 1 種、30



(式中、R は炭素数が 1 ~ 7 の直鎖、分枝あるいは環状のアルキル基であり、Y は塩素、臭素またはヨウ素のいずれかである。)



(式中、R と Y は前記と同意義である。)

及び、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、Ni 及びLi からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属またはそれらの合金が共存する極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒と共に、加熱ないしは沸騰還流に付すことを特徴とする(3)式から(1)式のペルフルオロアルカジエンを、または(4)式から(2)式のペルフルオロアルケンを、それぞれ得るペルフルオロ不飽和炭化水素の製造方法。40

【請求項 3】

一般式(5)で示されるアルキルジハライド、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される少なくとも 1 種、及び、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、Ni 及びLi からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属またはそれらの合金を含有させた極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒を、加熱ないしは沸騰還流させ、式(3)で示されるジハロゲン化ペルフルオロアルカンを、無水条件下で攪拌しながら反応させることを特徴とする式(1)で示される炭素鎖中に 2 つの 2 重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素であるペルフルオロアルカジエンの製造方50

法。

【請求項 4】

一般式(5)で示されるアルキルジハライド、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される少なくとも1種、及び、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、Ni及びLiからなる群より選択される少なくとも1種の金属またはそれらの合金を含有させた極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒を、加熱ないしは沸騰還流させ、式(4)で示されるモノハロゲン化ペルフルオロアルカンを、無水条件下で攪拌しながら反応させることを特徴とする式(2)で示される炭素鎖中に2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素であるペルフルオロアルケンの製造方法。

【請求項 5】

極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒が、極性有機溶媒と炭化水素系無極性有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

極性有機溶媒量が、溶媒全体の5～90容量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

反応温度が-70～200の範囲内であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

反応系内を不活性ガスによりシールすることで、無水状態にすることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

不活性ガスとして窒素を使用することを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

反応混合物をポンプ循環による攪拌下に反応させることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

アルキルジハライドが1,2-ジブロモエタンであることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば塗料用のポリマーの原料、あるいは半導体用のエッチングガスもしくはクリーニングガスとして利用可能な炭素鎖中に2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素化合物であるペルフルオロアルカジエンまたはペルフルオロアルケンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の技術として、最も典型的な例として、炭素数4から成る炭素鎖中に2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素化合物であるペルフルオロブタジエンの場合を挙げる。

【0003】

例えば、J. Chem. Soc., 4423 (1952) (R. N. Haszeldine)には、 $\text{CClF} = \text{CF}_2$ を原料にして ICl の付加により $\text{CClF}_2 - \text{CClF}$ を得、続いて Hg の存在下、光反応によって $\text{CClF}_2 = \text{CClF} - \text{CClF} - \text{CClF}_2$ を合成し、これをエタノール中、亜鉛で処理を行うことによって $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ を得る方法が報告されている。しかし、この方法では、工程が数多く、水銀など環境上好ましくない原材料を使用するなどの問題がある。

【0004】

また、J. Chem. Soc., 4026 (1954) (R. N. Haszeldine)において、ペルフルオロアジピン酸塩の熱分解による $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ の合

10

20

30

40

50

成が報告されている。しかし、この反応は収率が低く、異性体が多量に生成するなど工業的な方法としては好ましくない。

【0005】

W. T. Millerによる米国特許第2,668,182号では、 $\text{CCl} = \text{CF}_2$ を原料に550のパイレックス(登録商標)管中で反応を行い、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CClF}-\text{CClF}_2$ を得て、これを塩素化または臭素化し、それぞれ $\text{CClF}_2-\text{CClF}-\text{CClF}-\text{CClF}_2$ または $\text{CBrF}_2-\text{CBrF}-\text{CClF}-\text{CClF}_2$ に転化後、前述のJ. Chem. Soc., 4423(1952)の方法と同様に亜鉛によって脱ハロゲン化反応を行い、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF} = \text{CF}_2$ を得るものである。この反応では第一段の $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CClF}-\text{CClF}_2$ を得る反応の収率が低く、副生物が多いことから、これもまた工業的に適した方法とは言いがたい。10

【0006】

G. Bargigia, V. Tortelli, C. Tonelli, S. Mondena等の欧州特許出願公開第0270956号、同グループによる特開昭62-26240号公報、J. Org. Chem., 36(1971)364(Elielhabeth S. Lo)などでは、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ を原料にヨウ素付加または臭素付加によって得られる $\text{XCF}_2-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)のテロメリゼーション反応により生成する $\text{XCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{X}$ を-80から+150の範囲で非プロトン性の有機溶媒中、Mg、Zn、CdまたはLiの有機化合物との反応によって $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF} = \text{CF}_2$ を得る反応方法が報告されている。この方法では、比較的容易に原料の $\text{XCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{X}$ が入手でき、比較的工業化しやすい方法と言えなくもない。しかし、脱ハロゲン化反応において、活性の高い有機金属化合物を多量に必要とすることから依然、工業化には適さない。20

【0007】

なぜならば、有機金属化合物に関しては次のような問題がある。

(1) 有機金属化合物は、水分に対して敏感であるので、加水分解をしないように特別な注意が必要である。

(2) 有機金属化合物は、製造時にかなりの危険が伴い、例えば、グリニヤール試薬を合成する時、冷却が足りなかった場合など反応の制御を誤ると、反応が暴走し、爆発的に進行することがしばしば見られる。30

(3) 有機金属化合物は、水分、酸素などと容易に反応する極めて活性な化合物であるので、大量に保存、使用することば難しく、工業的に取り扱うことは貯蔵、輸送の面でも危険と考えられる。

(4) 有機金属化合物は、上記の理由によって価格がかなり高く、工業的に大量に使用することはコスト的にも不利益であると考えられる。

【0008】

これに対して、我々は、有機金属化合物を使用することなく、ハロゲン化アルキルを触媒として反応系内に存在させ、金属と、ジハロゲン化ペルフルオロアルカン(例えば、 $\text{XCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$))とを反応させる新しい製造方法を既に提案した(特開2001-192346号公報)。この方法は、具体的には、Mgを例にとれば、触媒量のハロゲン化アルキルと、Mgとを分けて反応系に存在させることで、危険な有機金属化合物を直接取り扱うことを回避できるとともに、水分の混入も反応系を窒素シールすることにより低減することができる。従って、試薬そのものの取扱いが非常に容易である。この方法では、大量の非プロトン性の極性有機溶媒中で、少量の触媒と脱ハロゲン化剤とによる反応を行うことができる(グリニヤール反応を行う際の1/2~1/20のスケール)ので、反応が穏やかで安全である。さらに、貯蔵上の問題も比較的活性の少ない金属とハロゲン化アルキルとを分けて貯蔵することで解消できる。原料として使用するハロゲン化アルキルの量も、1/2~1/20に低減できるので、コスト的にも有利である。しかし、上記のように大量の極性有機溶媒を用いるため窒素シールによっても防ぎきれない反応系への水分混入による収率低下の問題があった。4050

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

このような方法について、さらに鋭意研究したところ、反応系の溶媒として極性溶媒と無極性溶媒との混合溶媒を使用すると、上記問題に対して非常に有効であることが判った。特に、炭化水素系の無極性有機溶媒と極性有機溶媒とを混合した溶媒を採用し、そのような混合溶媒中で反応を行わせることによって、より安全でより効率良く目的物を得られることを見出した。極性有機溶媒に、無極性有機溶媒を加えて行くに従って、収率を低下させることなく反応時間を短縮できる。また、この混合溶媒系では、極性有機溶媒の使用量を減らすことによって、反応に関与する水分の影響をより低減させることができ、反応の制御や工程の操作もより容易に行うことができる。

10

【0010】

上記の技術的所見を基礎として、本発明の目的は、有用なペルフルオロ不飽和炭化水素化合物であるペルフルオロアルカジエンまたはペルフルオロアルケンを、工業的に安価に製造することが可能な方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決すべく成された発明である。即ち、炭素鎖中に少なくとも1つの2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素を製造する方法において、炭素鎖中の1つの炭素原子にヨウ素もしくは臭素から選択されるハロゲンが結合し、かつ該炭素原子に隣接する炭素原子にはフッ素が結合した1対の構造を少なくとも1つ有するハロゲン化フルオロ飽和炭化水素を、金属または合金の存在下、極性有機溶媒及び無極性有機溶媒の混合溶媒と共に、加熱ないしは沸騰還流に付すことを特徴とするペルフルオロ不飽和炭化水素の製造方法であって、具体的には、工業的に入手可能なジヨード-またはジブロモ-ペルフルオロアルカンあるいはモノハロゲン化アルカン（直鎖、分枝、環状のいずれの構造でも良い）を-70から+200の範囲でテトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性有機溶媒とベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの無極性溶媒とを所定の割合で混合した溶媒中で、活性化剤として適量のハロゲン化アルキル、ジハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される少なくとも1種の存在下、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、NiまたはLiからなる群より選択される少なくとも1種の金属またはそれらの合金と反応させ、脱IFあるいは脱BrFを行うことによって、高収率で安全に炭素鎖中に2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素であるペルフルオロアルカジエン及びペルフルオロアルケンを得るものである。

20

【0012】

本発明で目的とする化合物は、炭素鎖中に2重結合を有するペルフルオロ不飽和炭化水素である下記の一般式(1)で示されるペルフルオロアルカジエンと下記一般式(2)で示されるペルフルオロアルケンであって、



30

(式中、aとbはそれぞれ0~2の整数であり、同一または異なっていてもよい。R¹、R²はそれぞれF、または直鎖、分枝、環状のペルフルオロアルカン基であり、分子中の総炭素数は20以下である。)

40



(式中、R¹、R²は前記と同意義であり、分子内の総炭素数は20以下である。またR³もR¹、R²と同意義である。)

一般式(1)の炭素鎖中に2つの2重結合を有するペルフルオロアルカジエンの製造においては、次式(3)で示されるジハロゲン化ペルフルオロアルカンを、



(式中、aとb及びR¹、R²は前記と同意義であり、Xはヨウ素であるかもしくは臭素)

50

を示す。)

また、一般式(2)の炭素鎖中に1つの2重結合を有するペルフルオロアルケンの製造においては、次式(4)で示されるモノハロゲン化ペルフルオロアルカンを、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は前記と同意義である。)

を使用する。

【0013】

反応の活性化剤として、下記一般式(5)で示されるアルキルジハライド、下記の一般式(6)で示されるハロゲン化アルキル及び単体ハロゲンからなる群より選択される1種、



(式中、 R は炭素数が1~7の直鎖、分枝あるいは環状のアルキル基であり、 Y は塩素、臭素またはヨウ素のいずれかである。)



(式中、 R と Y は前記と同意義である。)

を少量添加すると反応を容易に開始させることができ、さらに望ましい。

【0014】

反応に使用される金属としては、Mg、Zn、Cd、Al、Cu、Na、Pb、NiまたはLiが望ましい。また、2種類以上の金属を組合せることも可能であり、合金の形でも単純に混合しただけでもよい。そのような合金あるいは混合の場合の組合せの比率は特に限定されないが、上記の金属種の中から1種を主成分として選択した場合、主成分以外の他の金属を少量組合せると、反応を速やかに進行させることができる。主成分となる金属の量に対して他の金属を0.005~50%、望ましくは0.01~5%添加することによりより高い収率が得られる。使用される金属の形状としては、切削片状または塊状、粉末状などであってよく、大きさは適宜選択できる。使用量としては、当量以上であるが、反応効率とコスト面から、1.0~5当量程度が好ましい。本発明の範囲の解釈に影響を与えるものではないが、また理論に拘泥するものではないが、本発明方法には次の場合も含まれる。例えばZnを主成分とし、Znよりもイオン化傾向の小さいPb、Ni、Cu等をハロゲン化物として併用する場合、イオン化傾向の小さい後者は、系内で還元され、該当する金属(メタリック)を添加した場合と同様に作用し得る。

【0015】

反応を実施するのに使用できる溶媒は、極性有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル、イソプロピルエーテルなどの直鎖状、分枝あるいは環状エーテルや、ジメトキシエタン、2-メトキシエチルエーテルなどのポリエーテル、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、アジピン酸ジエチルなどのエステル類、リン酸トリエチルエステルなどのリン酸エステル、炭酸ジエチルあるいは炭酸エチレンなどの鎖状、環状炭酸エステル、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのアルキルまたはアリールニトリル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、無水酢酸などの酸無水物、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)やN,N'-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド(DMSO)のようなスルホキシド類、ニトロエタンまたはニトロベンゼンのような脂肪族または芳香族ニトロ化合物、ピリジン、ピベリジンなどの含窒素複素環化合物、ジメチルスルホンやフェニルスルホンなどのスルホン化合物、硫化ジエチルまたは硫化ジフェニルなどのジアルキルあるいはジアリールスルフィド類などである。

【0016】

無極性有機溶媒として使用できるものは、公知の無極性溶媒であれば特に限定されないが、反応効率の観点からは炭化水素系のものが好ましく、ヘキサン、オクタン、ノナン及び石油エーテルなどの直鎖、分枝、環状の脂肪族炭化水素類、ヘキセン、オクテン、ノネンなどの直鎖、分枝、環状の脂肪族不飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

【0017】

10

20

30

40

50

極性有機溶媒と無極性有機溶媒との混合比率は、使用する溶媒の極性の強弱によって、変化するが、極性溶媒を溶媒全体に対し5～90%程度、望ましくは10～75%になるように調整する。

【0018】

反応系内を不活性ガス、特に窒素ガスによりシールすることにより無水状態に近づけることができる。

また反応は攪拌しながら行うことが望ましい。さらには、反応途上で生成する有機金属化合物の粘性が高くなることがあるが、このような場合には反応混合物を効率よく攪拌すると収率の向上が達成され、また原料の使用量低減を実現できる。例えば、実施規模あるいは実施方式によっては、スラリーを移送するのに適したポンプを用いて反応混合物を循環させることにより、原料の使用量を大幅に、例えば理論量近くまで、削減することができる。10

【0019】

反応温度は、-70から+200の範囲内とすることができますが、好ましくは-35～+150、特には+30～100が望ましい。高温ほど反応は速く進むが、副反応も進行しやすく、目的物以外のものが生じやすい。また、低温でも、比較的反応の進行は遅く、収率が低下する。

【0020】

使用する溶媒の量は、反応の原料となるジハロゲン化ペルフルオロアルカンが最終的に0.1M～2M、望ましくは0.2M～1.0Mになるように調整することができますが、基質によってはこの範囲内に限定されるものではない。反応の原料として用いられるジハロゲン化ペルフルオロアルカンは上述の溶媒と同じ溶媒で希釈してもよい。20

【0021】

【実施例】

以下に本発明の具体的な例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明の範囲はこれら Specific Examples に限定されるものではない。

【0022】

実施例1

-78に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた100mLの三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2当量のMgとキシレン15mL、ジオキサン10mL、1,2-ジブロモエタン0.1mLを加えた。攪拌しながら、この溶液を70に加熱し、これに5gの1,4-ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約3時間沸騰還流を続けた。発生した気体を-78に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $C_F_2 = C_F - C_F = C_F_2$ は2.0g生成していた(収率: 89%)。30

【0023】

実施例2

-78に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた100mLの三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2当量のMg-Ni合金(98:2)とキシレン15mL、ジオキサン10mL、1,2-ジブロモエタン0.1mLを加えた。攪拌しながら、この溶液を70に加熱し、これに5gの1,4-ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約3時間沸騰還流を続けた。発生した気体を-78に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $C_F_2 = C_F - C_F = C_F_2$ は1.85g(収率: 82%)生成し、ほかに $C_4F_4H_2$ は0.09g(収率: 約5%)生成していた。40

【0024】

実施例3

-78に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備え50

た 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の金属アルミニウムとトルエン 15 mL、リン酸トリエチルエステル 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 50 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.87 g (収率: 83%) 生成していた。

【0025】

実施例 4

-78 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の金属アルミニウムとトルエン 15 mL、アジピン酸ジエチルエステル 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 50 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.96 g (収率: 87%) 生成していた。

【0026】

実施例 5

-78 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn - Pb (95 : 5) とノナン 15 mL、DMF (N, N' - ジメチルホルムアミド) 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.98 g (収率: 88%) 生成していた。

【0027】

実施例 6

-78 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn - Pb (95 : 5) とキシレン 15 mL、DMSO (ジメチルスルホキシド) 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.94 g (収率: 86%) 生成していた。

【0028】

実施例 7

-78 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn - Pb (95 : 5) とキシレン 15 mL、DMF (N, N' - ジメチルホルムアミド) 5 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.78 g (収率: 79%) 生成していた。

【0029】

10

20

30

40

50

実施例 8

- 7 8 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn - Pb (95 : 5) とトルエン 15 mL、リン酸トリエチルエステル 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を - 7 8 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.76 g (収率: 78%) 生成していた。

【0030】

10

実施例 9

- 7 8 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Cd とノナン 15 mL、DMSO (ジメチルスルホキシド) 10 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 60 に加熱し、これに 5 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を - 7 8 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.85 g (収率: 82%) 生成していた。

【0031】

20

実施例 10

- 7 8 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Mg とキシレン 15 mL、ジオキサン 5 mL、1, 2 - ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1 - ヨードペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を - 7 8 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、ペルフルオロ - 1 - ブテン ($\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF} = \text{CF}_2$) は 2.37 g (収率: 82%) 生成していた。

【0032】

30

上記の操作を Mg の代わりに、Na または Li を用いて同様に繰返した。

Na を使用した場合、ペルフルオロ - 1 - ブテンは 1.99 g (収率: 69%) 生成していた。また Li を使用した場合、ペルフルオロ - 1 - ブテンは 2.11 g (収率: 73%) 生成していた。

【0033】

実施例 11

- 7 8 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 500 mL の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn - Pb (99.95 : 0.05) とトルエン 200 mL、N, N - ジメチルホルムアミド 25 mL、臭素 0.5 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 50 に加熱し、これに 100 g の 1, 4 - ジブロモペルフルオロブタンをゆっくり滴下した。さらにこの溶液をゆっくり加熱しながら攪拌を続け、約 5 時間の加熱及び沸騰還流を続けた。発生した気体を - 7 8 に冷却したトラップ管で捕集した。反応終了後、トラップ管中に捕集された液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 37.8 g (収率: 84%) 生成していた。

【0034】

40

実施例 12

- 7 8 に冷却したステンレスシリンダーに接続した還流冷却管を備えた 20 L のステンレス製反応器に、窒素雰囲気下、1.3 当量の Zn - Pb (99.7 : 0.3) とキシレン 10 L、N, N - ジメチルホルムアミド 1 L、ヨウ素 4 g を加えた。攪拌とともにスラ

50

リーポンプで内部の液を循環させながら、この溶液を 60 に加熱し、これに 4 kg の 1,4-ジブロモペルフルオロブタンをゆっくり滴下した。さらにこの溶液をゆっくり加熱しながら攪拌とポンプ循環を続け、約 20 時間の加熱及び沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したシリンダーで捕集した。反応終了後、シリンダー中に捕集された液をガスクロマトグラフィーにとって分析したところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ は 1.58 kg (収率: 88%) 生成していた。

【0035】

実施例 13

実施例 11 の操作を下記の触媒を用いて、同様に繰返した。

触媒 A Zn-Ni (95:5 重量比; 以下同じ)

10

触媒 B Zn-Ni (99.95:0.05)

触媒 C Zn-Li (90:1)

触媒 D Zn-Li (99.995:0.005)

触媒 E Zn-Cu (99.5:0.5)

結果として、下記の生成物収量 g (収率%) が得られた。

【0036】

触媒 A 37.0 g (82%)

触媒 B 36.4 g (81%)

触媒 C 34.9 g (78%)

触媒 D 34.3 g (76%)

20

触媒 E 30.6 g (68%)

比較例 1

-78 に冷却したトラップ管に接続した還流冷却管と圧力平衡管付の滴下ロートを備えた 100 mL の三つ口フラスコに、窒素雰囲気下、2 当量の Zn-Pb (95:5) と DMF (N,N'-ジメチルホルムアミド) 20 mL、1,2-ジブロモエタン 0.1 mL を加えた。攪拌しながら、この溶液を 70 に加熱し、これに 5 g の 1,4-ジブロモペルフルオロブタンを加えた。さらにこの溶液をゆっくり加熱して攪拌しながら、約 3 時間沸騰還流を続けた。発生した気体を -78 に冷却したトラップ管で捕集した。滴下終了後も沸騰還流を続け、反応溶媒中に残存する $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ を追い出した。気相部のガスをガスクロマトグラフィーによって分析を行ったところ、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ の生成は認められたが、トラップ管中に液はほとんど捕集されず、反応器内にタール状の物質が認められるだけであった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 荒川 博至
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

(72)発明者 高橋 至直
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

(72)発明者 深江 功也
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

(72)発明者 茂木 大亮
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

(72)発明者 高 原
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

(72)発明者 石井 冬彦
群馬県渋川市1497番地 関東電化工業株式会社渋川工場内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AB46 AB78 AB80 AC13 BA32 BA37 BB42 BB43 BB61
BB71 BC10 BC33
4H039 CA29 CG20