

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4973653号

(P4973653)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012. 4. 20)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 17/23 (2006. 01) C O 7 C 17/23
C O 7 C 21/22 (2006. 01) C O 7 C 21/22
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508669 (P2008-508669)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成19年3月30日(2007. 3. 30)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/057176		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02007/114359	(74) 代理人	100108419
(87) 国際公開日	平成19年10月11日(2007. 10. 11)		弁理士 大石 治仁
審査請求日	平成21年9月11日(2009. 9. 11)	(72) 発明者	杉本 達也
(31) 優先権主張番号	特願2006-96421 (P2006-96421)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成18年3月31日(2006. 3. 31)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロアルキン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1) : $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CR}^1$ (式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を表す。) で示される化合物に、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 を付加させて、式(2) : $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^1$ (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 X は Cl 、 Br または I を表す。) で示される化合物を得る付加反応工程；

前記式(2) で示される化合物をフッ素ガスと反応させて、式(3) : $\text{CF}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^2$ (式中、 X は前記と同じ意味を表し、 R^2 はトリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基を表す。) で示される化合物を得るフッ素化反応工程；及び

前記式(3) で示される化合物を、金属または有機金属化合物と接触させることにより、式(4) : $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (式中、 R^2 は前記と同じ意味を表す。) で示されるパーフルオロアルキン化合物を得る脱ハロゲン化反応工程；

を有する、パーフルオロアルキン化合物の製造方法。

【請求項 2】

脱ハロゲン化反応工程において、前記式(3) で示される化合物を反応系に間欠的または連続的に供給しながら、生成する前記式(4) で示されるパーフルオロアルキン化合物を間欠的または連続的に反応系外に抜き出すことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記式(4) で示されるパーフルオロアルキン化合物が、オクタフルオロー 2-ペンチ

10

20

ンである請求項1または2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造分野で用いるドライエッチングガスやCVDガスとして、あるいは含フッ素ポリマーの原料として有用なパーフルオロアルキン化合物を高い生産性で効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、VLSI（大規模集積回路）、ULSI（超大規模集積回路）などに見られるように、半導体装置の高集積化および高性能化が進展するに伴い、これら半導体装置の製造に用いられるドライエッチングガスやCVDガスに対する技術的要求がますます厳しくなっている。かかる要求に応えるべく、より良い性能を求めて様々な化合物が検討されている。

10

【0003】

例えば、特許文献1には、低誘電率のフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成するための成膜用ガスとして、分子中に三重結合を有するヘキサフルオロー2-ブチンが開示されている。また、特許文献2には、分子中に三重結合を有するオクタフルオロー2-ペンチンが、高アスペクト比のコンタクトホールを形成可能なドライエッチングガスとして有用であることが記載されている。

20

【0004】

このような分子中に三重結合を有するパーフルオロアルキン化合物の製造方法としては、例えば、特許文献3には、2, 3-ジヒドロデカフルオロペンタンをアルカリ処理することにより、目的物であるオクタフルオロー2-ペンチンを得る方法が開示されている。

しかしながら、原料に用いる2, 3-ジヒドロデカフルオロペンタンは、大気中の寿命が17年で、地球温暖化係数GWPが1300（100年積算）と高く、地球環境に及ぼす悪影響が指摘されている物質である。

【0005】

また、非特許文献1には、トリフルオロヨードメタンを3, 3, 3-トリフルオロプロペンに付加させて、2-ヨードヘキサフルオロブタンを得、次いで、このものにアルカリ処理を施してヘキサフルオロー2-ブチンを得、このものに塩素、または臭素を付加させて、2, 3-ジハロヘキサフルオロブタンとした後、さらに2回のアルカリ処理を行って最終的にヘキサフルオロー2-ブチンを得ている。

30

しかしながら、この文献に記載の方法は、原料に用いるトリフルオロヨードメタンおよび3, 3, 3-トリフルオロプロペンが工業的に入手困難な物質である上に、製造工程数が多いものであるため、工業的に製造する上では問題が多く、実用的な方法であるとはいえない。

【0006】

【特許文献1】特開平9-237783号公報

【特許文献2】US2005101140

40

【特許文献3】US2005092240

【非特許文献1】Journal of Chemical Society, p2504 (1952)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、環境にやさしく、工業的に入手容易な材料を出発原料として用い、パーフルオロアルキン化合物を高い生産性で収率よく得ることができるパーフルオロアルキン化合物の製造方法を提供することを課題とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、C4またはC5石油留分中に含まれるアルキン化合物に着目し、この化合物を出発原料として、特定のハロゲン分子と反応させて三重結合をハロゲン化した後にフッ素化処理を行い、次いで、金属または有機金属化合物と接触させて脱ハロゲン化することで、高い生産性で収率よくパーフルオロアルキン化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、以下の〔I〕～〔III〕のパーフルオロアルキン化合物の製造方法が提供される。

〔I〕式(1)： $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CR}^1$ (式中、 R^1 はメチル基またはエチル基を表す。)で示される化合物に、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 を付加させて、式(2)： $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^1$ (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、XはCl、BrまたはIを表す。)で示される化合物を得る付加反応工程；

前記式(2)で示される化合物をフッ素ガスと反応させて、式(3)： $\text{CF}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^2$ (式中、Xは前記と同じ意味を表し、 R^2 はトリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基を表す。)で示される化合物を得るフッ素化反応工程；および

前記式(3)で示される化合物を、金属または有機金属化合物と接触させることにより、式(4)： $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (式中、 R^2 は前記と同じ意味を表す。)で示されるパーフルオロアルキン化合物を得る脱ハロゲン化反応工程；

を有する、パーフルオロアルキン化合物の製造方法。

【0010】

〔II〕脱ハロゲン化反応工程において、前記式(3)で示される化合物を反応系に間欠的または連続的に供給しながら、生成する前記式(4)で示されるパーフルオロアルキン化合物を間欠的または連続的に反応系外に抜き出すことを特徴とする〔I〕に記載の製造方法。

〔III〕前記式(4)で示されるパーフルオロアルキン化合物がオクタフルオロ-2-ペンチンである〔I〕または〔II〕に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、環境にやさしく工業的に入手が容易な材料を出発原料として、パーフルオロアルキン化合物を高い生産性で収率よく得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のパーフルオロアルキン化合物の製造方法は、下記の(α)～(γ)の工程を有することを特徴とする、パーフルオロアルキン化合物の製造方法である。

【0013】

(α)式(1)： $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CR}^1$ で示される化合物に、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 を付加させて、式(2)： $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^1$ で示される化合物を得る付加反応工程

(β)前記式(2)で示される化合物をフッ素ガスと反応させて、式(3)： $\text{CF}_3\text{CX}_2\text{CX}_2\text{R}^2$ で示される化合物を得るフッ素化反応工程

(γ)前記式(3)で示される化合物を、金属または有機金属化合物と接触させることにより、式(4)： $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CR}^2$ で示されるパーフルオロアルキン化合物を得る脱ハロゲン化反応工程

以下、各工程ごとに詳細に説明する。

【0014】

(α)付加反応工程

付加反応工程においては、前記式(1)で示される化合物(以下、「アルキン化合物」ということがある。)に、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 を付加させて、前記式(2)で示される化合物を得る。

前記式(1)中、 R^1 はメチル基またはエチル基を表し、前記式(2)中、 X は Cl 、 Br または I を表す。

【0015】

前記式(1)において、 R^1 がメチル基である化合物は2-ブチンである。2-ブチンは C_4 石油留分中に含まれる沸点 $26^{\circ}C$ の三重結合を有する化合物である。

前記式(1)において、 R^1 がエチル基である化合物は2-ペンチンである。2-ペンチンは C_5 石油留分中に含まれる沸点 $56^{\circ}C$ の三重結合を有する化合物である。

【0016】

2-ブチンおよび2-ペンチンはそれぞれ、 C_4 および C_5 石油留分を公知の方法に従って精留することにより容易に入手することができる。また、市販品としても入手可能である。さらに、 C_4 石油留分から精製することによって得られるメチルアセチレンに、ナトリウムやリチウムなどの金属を接触させることによってメチルアセチリドを得、このものに、2-ブチンを得る場合はハロゲン化メチルを、2-ペンチンを得る場合はハロゲン化エチルを、それぞれ反応させることによって入手することができる。また、2-ペンチンについては、2-ブチンにナトリウムやリチウムなどの金属を接触させることによって得られる1-ブチニリドに、ハロゲン化メチルを反応させることによって入手可能である。これらの化合物は、これまでに、青葉アルコールなどの合成香料用の原料として活用がなされている。

10

【0017】

アルキン化合物の三重結合に付加させる Cl_2 、 Br_2 または I_2 は、それぞれ単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良いが、反応操作の簡便性およびコスト削減の観点から、単独で用いるのが好ましい。

20

【0018】

また、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 は、そのまま用いてよいし、適当な溶媒で希釈（または溶解）して用いてもよい。当該溶媒の具体例としては、後述する反応溶媒が挙げられる。なお、当該溶媒は、反応溶媒と同一であっても、異なる溶媒であってもよい。

【0019】

Cl_2 、 Br_2 または I_2 の使用量は、アルキン化合物1モルに対して、好ましくは2～10モル、より好ましくは2.2～5モル、特に好ましくは2.5～4モルである。なお、かかる使用量は、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 を任意に混合して用いる場合には、混合物としての使用量をいう。

30

【0020】

Cl_2 、 Br_2 または I_2 の使用量が上記範囲にあれば、アルキン化合物の三重結合への付加が十分であり、未反応の三重結合や、ハロゲンが1モル分のみ付加して生成する二重結合が残存してしまうことがなく、また、三重結合への付加反応以外に一部の $C-H$ 結合の水素原子が Cl 、 Br または I で置換され、望ましくない副生成物が生成することもない。

【0021】

また、付加反応を促進するために、ルイス酸などの添加剤を反応系に添加することができる。用いる添加剤としては、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化アンチモン、塩化亜鉛、塩化第二スズ、臭化アルミニウム、臭化鉄、臭化アンチモン、および臭化亜鉛などが挙げられる。これら添加剤の添加量は、出発原料であるアルキン化合物に対して、通常0.001～0.3当量、好ましくは0.01～0.2当量である。

40

【0022】

付加反応の反応温度は、通常 $-100\sim+100^{\circ}C$ 、好ましくは $-80\sim+70^{\circ}C$ である。反応温度がかかる範囲にあれば、反応速度が実用上充分となり、また、望ましくない副生成物が生成することもない。

【0023】

付加反応は、溶媒の存在下で行っても、無溶媒で行ってもよいが、反応収率の向上の観点から、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

50

【0024】

用いる溶媒としては、付加反応に悪影響を及ぼすものでなければ、特に限定されない。反応収率の向上の観点からは、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、および1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン系溶媒が好ましく、四塩化炭素が特に好ましい。

【0025】

反応溶媒の使用量は、反応速度および反応収率の向上の観点から、アルキン化合物100重量部に対して、好ましくは10～2000重量部、より好ましくは100～1000重量部、特に好ましくは300～600重量部である。

【0026】

付加反応の方式は特に限定されない。例えば、 Cl_2 を用いる場合、攪拌機を備えた反応器にアルキン化合物および溶媒を入れ、そこへ、攪拌下、 Cl_2 ガスを吹き込む方式が挙げられる。また、 Br_2 または I_2 を用いる場合、前記と同様に、反応器にアルキン化合物および溶媒を入れ、そこへ、攪拌下、 Br_2 または I_2 を滴下する方式が挙げられる。

【0027】

なお、 Cl_2 、 Br_2 または I_2 は、そのまま用いる他、溶媒で希釈（または溶解）して用いてもよい。当該溶媒としては前記溶媒が挙げられる。また、当該溶媒は、反応器にアルキン化合物と共に入れた溶媒と同一であっても、相異なる溶媒であってもよい。

【0028】

反応の終了は、例えば、目的物（前記式（2）で示される化合物）が生成し、反応混合物から原料のアルキン化合物（2-ブチンまたは2-ペンチン）が消失することで確認することができる。原料の消失は、例えば、ガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段により反応混合物を分析して確認することができる。

【0029】

付加反応終了後においては、反応混合物に、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤や、それらの水溶液を添加することにより、未反応の Cl_2 、 Br_2 または I_2 の除去を行う。その後は通常の処理方法に従い、有機溶媒にて抽出、アルカリ洗浄、水洗浄、乾燥、および蒸留などの方法で精製することにより、目的物を単離することができる。

なお、前記式（2）で示される化合物は、精製・単離して次のフッ素化反応工程に供してもよく、精製することなくフッ素化反応工程に供してもよい。

【0030】

（β）フッ素化反応工程

フッ素化反応工程においては、付加反応工程で得られた前記式（2）で示される化合物をフッ素ガス（ F_2 ）と反応させて、前記式（3）で示される化合物を得る。

式（3）中、 R^2 はトリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基を表す。

【0031】

前記式（2）で示される化合物のうち、式（2）中、 R^1 がメチル基である化合物からは、前記式（3）で示される化合物のうち、式（3）中、 R^2 がトリフルオロメチル基である化合物を、前記式（2）中、 R^1 がエチル基である化合物からは、式（3）中、 R^2 がパーフルオロエチル基である化合物をそれぞれ得ることができる。

【0032】

フッ素ガスの使用量は、前記式（2）で示される化合物の6つ（原料として2-ブチンを使用した場合）または8つ（原料として2-ペンチンを使用した場合）のC-H結合をC-F結合に変換するために必要な量であればよい。

フッ素ガスの使用量は、具体的には、前記式（2）で示される化合物1モルに対して、通常8モル以上、好ましくは20モル以上、より好ましくは100モル以上である。

【0033】

本反応はラジカル的に進行する反応であると推定される。フッ素ガスの使用量が上記範

10

20

30

40

50

囲にあれば、異性化反応の発生を十分に抑制して反応を進行させることができる。

【0034】

フッ素化反応の反応温度は、通常 $-100\sim+50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80\sim+30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-70\sim-20^{\circ}\text{C}$ である。反応温度がかかる範囲にあれば、反応速度が実用上充分となり、また、望ましくない副生成物が生成することもない。

【0035】

フッ素化反応は、溶媒中で行うのが好ましい。用いる溶媒としては、フッ素化反応に悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されない。例えば、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロ(2-n-ブチルテトラヒドロフラン)などのパーフルオロカーボン；1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、1, 1, 1-トリクロロトリフルオロエタンなどのクロロフルオロカーボン；などが挙げられる。なかでも、高い反応速度で収率よく目的物(前記式(3)で示される化合物)が得られることから、パーフルオロオクタン、または1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンの使用が好ましく、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンの使用が特に好ましい。

10

溶媒の使用量は、特に限定されないが、前記式(2)で示される化合物100重量部に対して、通常200~1000重量部、好ましくは300~500重量部である。

【0036】

フッ素化反応の方式としては、例えば、攪拌機を備えた反応器に、前記式(2)で示される化合物および溶媒を入れ、攪拌しながら、反応器内に取り付けられたインナーチューブを介して、フッ素ガスを反応混合物中にバブリング状態で送り込む方式が挙げられる。

20

【0037】

用いる反応器としては、フッ素ガスおよび反応で生じるフッ化水素に対して耐食性のあるものが好ましい。例えば、ステンレス、ハステロイおよびニッケルなどの材質で作られた反応器が好適に用いられる。

【0038】

フッ素ガスは、窒素およびヘリウムなどの不活性ガスで希釈して反応器内に送り込むことが好ましい。不活性ガスの使用割合は、反応条件などに応じて適宜設定することができるが、フッ素ガス1モルに対して、不活性ガスを2~100モル使用することが好ましく、3~30モル使用することがより好ましく、5~15モル使用することが特に好ましい。

30

【0039】

フッ素ガスを希釈したり、上記の割合で希釈ガスを使用する場合には、急激なフッ素化反応が生ずることなく、原料の分解や望ましくない副生成物が生成するおそれがない。また、上記範囲で希釈ガスを使用する場合、高い反応速度で収率よく目的物を得ることができる。

【0040】

フッ素化反応の終点は、該反応が終了すると、例えば、反応器から、未反応のフッ素ガスが排出されるようになるので、排出ガス中のフッ素ガスの濃度が急激に上昇することを確認することで判断できる。排出ガスはアルカリ溶液を入れたスクラバーを通して大気中に排出すればよい。

40

【0041】

フッ素化反応は発熱が大きい反応であるため、上述したように低い反応温度で実施されるが、それでも発熱に伴い、原料や部分フッ素化された化合物が気化して反応器の気相部分に混入するおそれがある。このような場合、気相部分ではフッ素ガスと激しい反応が起り、分解やタール化などの望ましくない反応が起り、結果として収率の低下を招くおそれがある。従って、かかる現象を極力回避する目的で、反応器の上部にコンデンサーを設置することが望ましい。コンデンサーを設置することにより、気化した原料、あるいは部分フッ素化された化合物がコンデンサー部分で冷却され、液状態で反応器内に戻される。

【0042】

50

反応器から排出される排ガスは、外部に放出する前にフッ化水素の除去処理を施すのが好ましい。除去処理の方法としては、例えば、反応器の出口にフッ化水素補足剤を充填したカラムを設置し、排出ガスをこのカラム中に通過させ、フッ化水素補足剤により、フッ素化反応で生成したフッ化水素をトラップする方法が挙げられる。また、安全性に配慮して、フッ化水素補足剤を充填したカラムの後ろにアルカリ水溶液を入れたスクラバーを配することがより好ましい。

【0043】

カラムに充填するフッ化水素補足剤としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムなどのアルカリ金属フッ化物；シリカゲル；などが挙げられ、フッ化ナトリウムが特に好ましい。

10

【0044】

反応終了後には、反応器内に残存するフッ素ガスを除去するために、窒素やヘリウムなどの不活性ガスを流してパージを行う。また、反応混合物中にフッ化水素が残存している可能性があるため、反応混合物中にフッ化ナトリウムやシリカゲルなどのフッ化水素補足剤を添加することが好ましい。その後は、通常の、アルカリ洗浄、水洗浄、乾燥などの後処理を行い、蒸留などの方法で精製することにより、目的物である式(3)で示される化合物を単離することができる。

なお、前記式(3)で示される化合物は、精製・単離して次の脱ハロゲン化反応工程に供してもよく、精製することなく脱ハロゲン化反応工程に供してもよい。

20

【0045】

(γ) 脱ハロゲン化反応工程

脱ハロゲン化反応工程においては、前記式(3)で示される化合物を、金属または有機金属化合物と接触させることにより脱ハロゲン化反応を行い、前記式(4)で示されるパーフルオロアルキン化合物を得る。

【0046】

ここで「脱ハロゲン化反応」とは、前記式(3)で示される化合物中のC l、B rまたはIを脱離させる反応をいう。

【0047】

用いる金属または有機金属化合物としては、脱ハロゲン化能を有するものであれば特に限定されないが、金属が好ましい。

30

【0048】

用いる金属としては、反応収率および反応速度の向上の観点から、Z n、M g、C u、A l、L iおよびN aからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、Z nがより好ましい。なお、金属として、Z n、M g、C uおよびA lを使用する場合には、反応収率および反応速度の向上の観点から、切削状または粉末状態のものを使用することが好ましく、反応開始前に該金属表面を酢酸およびプロピオン酸などの有機酸、I₂および1, 2-ジブロモエタンなどの活性化剤により予め活性化させて使用するのがより好ましい。また、金属表面を予め活性化することなく、前記活性化剤と共に金属を反応系に添加して反応を行ってもよい。

【0049】

有機金属化合物としては、反応収率および反応速度の向上の観点から、アルキルリチウム、アルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライドが好ましい。

40

【0050】

アルキルリチウムとしては、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウムおよびリチウムヘキサメチルジシラジドなどが挙げられる。

アルキルマグネシウムハライドとしては、メチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムアイオダイドなどが挙げられる。

アリールマグネシウムハライドとしては、フェニルマグネシウムブロミドなどが挙げられる。

50

【0051】

金属または有機金属化合物は、それぞれ単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良いが、単独で用いることが好ましい。

【0052】

金属または有機金属化合物の使用量は、特に限定されないが、反応収率および反応速度の向上の観点から、前記式(3)で示される化合物に対して2～10当量用いるのが好ましく、3～5当量用いるのがより好ましい。

【0053】

脱ハロゲン化反応の反応温度は、通常25～250℃、好ましくは50～150℃である。反応温度がかかる範囲にあれば、反応速度が実用上充分となり、また、望ましくない副生成物が生成することもない。

10

【0054】

脱ハロゲン化反応は、溶媒中で行うことが好ましい。

反応に金属を用いる場合、用いる溶媒としては、反応速度および反応収率の向上の観点から、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、sec-ブタノール、*t*-ブタノール、*t*-アミルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテルおよびトリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリドおよびN-メチルピロリドンなどの含窒素有機化合物；および、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびプロパンスルトンなどの含硫黄有機化合物；が好ましく、エーテル類がより好ましい。

20

【0055】

反応に有機金属化合物を用いる場合、用いる溶媒としては、反応速度および反応収率の向上の観点からジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンおよびシクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類が好ましい。

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0056】

30

溶媒の使用量は特に限定はないが、前記式(3)で示される化合物100重量部に対して、通常100～1000重量部、好ましくは200～600重量部である。

【0057】

脱ハロゲン化反応の方式としては、特に限定されないが、例えば、攪拌機を備えた反応器に、金属または有機金属化合物、および溶媒を入れ、攪拌しながら、前記式(3)で示される化合物（または式(3)で示される化合物の溶液、例えば、工程(2)で得られた反応液など）を滴下する方式が挙げられる。

【0058】

脱ハロゲン化反応により、前記式(4)で示されるパーフルオロアルキン化合物、すなわち、ヘキサフルオロ-2-ブチン（原料として2-ブチンを使用した場合）またはオクタフルオロ-2-ペンチン（原料として2-ペンチンを使用した場合）が生成する。ヘキサフルオロ-2-ブチンの沸点は-24℃であり、オクタフルオロ-2-ペンチンの沸点は5℃である。いずれの化合物も常圧下においては気体状であって、前記式(3)で示される化合物と比較して沸点が低い。従って、生産効率の向上の観点から、パーフルオロアルキン化合物は、その生成と並行して反応系外に間欠的または連続的に抜き出し、冷却したトラップに捕集するのが望ましい。

40

【0059】

かかる反応の方式としては、例えば、前記式(3)で示される化合物を反応系に間欠的または連続的に供給しながら、生成するパーフルオロアルキン化合物を間欠的または連続的に反応系外に抜き出す方式が挙げられる。かかる態様において、前記式(3)で示され

50

る化合物の供給様式と、パーフルオロアルキン化合物の抜き出し様式とは互いに同じであっても、相異なっているもよい。

【0060】

かかる方式の具体的態様としては、例えば、攪拌機を備えた反応器に蒸留塔を付設した反応装置を使用し、当該反応器に金属または有機金属化合物および溶媒を入れ、攪拌しながら前記式(3)で示される化合物(または式(3)で示される化合物の溶液)を間欠的または連続的に供給し、反応器内で脱ハロゲン化反応を行うのと並行して、生成するパーフルオロアルキン化合物を間欠的または連続的に蒸留塔の塔頂部から抜き出し、冷却したトラップに該化合物を捕集する態様が挙げられる。かかる態様においては、反応系、すなわち、脱ハロゲン化反応が行われる反応場は反応器である。

10

【0061】

前記式(3)で示される化合物(または式(3)で示される化合物の溶液)の供給速度は、生成するパーフルオロアルキン化合物の抜き出し速度(留出速度)に合わせて設定すれば良く、供給が過剰にならないようにすることで収率低下を抑制し得る。反応装置や反応スケールにもよるが、反応系への前記式(3)で示される化合物(または式(3)で示される化合物の溶液)の供給速度(mol/hr)は、通常、生成するパーフルオロアルキン化合物の抜き出し速度(mol/hr)の3倍以下が好ましく、蒸留塔の塔頂の温度を管理しながら抜き出し速度を調整するのが望ましい。

【0062】

脱ハロゲン化反応は、前記式(3)で示される化合物の4つのハロゲン原子を脱離させて三重結合を構築し、所望のパーフルオロアルキン化合物を得るものである。

20

しかしながら、前記態様によれば、脱ハロゲン化反応と並行して反応系外にパーフルオロアルキン化合物を間欠的または連続的に抜き出した場合、反応途中で生成する2つのハロゲン原子が残った化合物(中間化合物)が同伴して留出するおそれがある。かかる中間化合物は、目的物(パーフルオロアルキン化合物)に比して高い沸点を有する物質であるため、蒸留塔を介して反応系内に戻してやることが可能である。従って、前記態様によれば、中間化合物の留出による生産効率の低下を防ぐことができる。

蒸留塔の段数は、中間化合物を反応系内に効率的に戻す観点から、理論段数で5段以上であるのが好ましい。

【0063】

30

トラップ内に捕集されたパーフルオロアルキン化合物を、公知の方法に従い、蒸留などにより精製することで、高純度品を得ることができる。

【0064】

以上により、所望のパーフルオロアルキン化合物が得られるが、本発明の方法は、特にオクタフルオロ-2-ペンチンの製造方法として好適である。

【実施例】

【0065】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によってその範囲を限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りがない限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

40

【0066】

以下において採用した分析条件は下記の通りである。

(1) ガスクロマトグラフィー分析(GC分析)

装置: HP-6890 (ヒューレットパカード社製)

カラム: Neutrabond-1 (60m×I.D. 0.25mm, 1.5μm df)
(GLサイエンス社製)

カラム温度: 40℃(10分) → [20℃/分で昇温] → 240℃(10分)

インジェクション温度: 200℃

キャリアガス: 窒素ガス

検出器: FID

50

【0067】

(2) ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS 分析)

GC 部分: HP-6890 (ヒューレットパッカード社製)

カラム: Neutrabond-1 (60m × I. D. 0.25 μm, 1.5 μm df)
(GLサイエンス社製)

カラム温度: 40℃ (10分) → [20℃/分で昇温] → 240℃ (10分)

インジェクション温度: 200℃

キャリアーガス: 窒素ガス

検出器: FID

MS 部分: 5973 NETWORK (ヒューレットパッカード社製)

検出器: EI 型 (加速電圧: 70 eV)

10

【0068】

(3) NMR 分析

装置: ^1H / ^{13}C -NMR 測定装置 JNM-ECA-500、日本電子社製

【0069】

[実施例 1] オクタフルオロ-2-ペンチンの製造

(1) 2-ペンチンへの塩素付加反応 (付加反応工程)

攪拌機および塩素ガス導入管を付したガラス製丸底フラスコ (反応器) 内に、2-ペンチン (純度 96%、東京化成社製) 68 部、塩化鉄 (III) 0.7 部、および四塩化炭素 300 部を仕込み、反応器をドライアイス-エタノール浴に浸して、-30℃まで冷却した。反応器内の溶液を攪拌しながら、塩素ボンベから塩素ガスを約 3 mL/分の速度で供給し、四塩化炭素溶液にバブリングさせながら合計で 426 部を吹き込んだ。

20

【0070】

ガスクロマトグラフィー分析により原料の 2-ペンチンが消費されたことを確認後、反応液を室温まで上昇させた。未反応の塩素ガスを取り除くため、窒素ガスを 10 mL/分の速度で約 15 分間ほど吹き込んだ後、5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 部を反応液に加え、5 分間ほど攪拌した。反応混合物を分液ロートに移し、下層の四塩化炭素溶液層を分離した。四塩化炭素溶液層を飽和重曹水で洗浄し、次いで、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを入れて一晩乾燥させた。硫酸マグネシウムを濾別して濾液を得、ロータリーエバポレーターを用いて濾液から四塩化炭素を留去し、粗 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタンを得た。得られた粗 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタンを減圧蒸留して、純度 98% の 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタン 178 部 (収率 85%) を得た。

30

【0071】

(2) 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタンのフッ素化反応 (フッ素化反応工程)

攪拌機およびコンデンサーを備えた Hastelloy 製オートクレーブ (反応器) 内に、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 130 部、および付加反応工程で得られた 2, 2, 3, 3-テトラクロロペンタン 30 部を仕込み、ドライアイス-エタノール浴に浸し、-70℃に冷却した。また、コンデンサーには -20℃の冷媒を流して循環させた。この反応器内に乾燥窒素ガスを 10 mL/分の速度で 30 分間流した。その後、乾燥窒素ガス (流量: 30 mL/分) およびフッ素ガス (関東電化工業 (株) 製、流量: 3 mL/分) の混合ガスを、マスフローコントローラーバルブを介して反応器内に供給してバブリングさせ、10 時間反応させた。

40

【0072】

反応終了後、フッ素ガスの供給を停止し、再び乾燥窒素ガスを 10 mL/分の速度で 15 分間流し、余剰のフッ素ガスを追い出し、反応器内に微粉碎したフッ化ナトリウム 30 部を添加し、10 分間攪拌した。二フッ化水素ナトリウムを濾別して濾液を得、ロータリーエバポレーターを用いて濾液から 1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンを留去して、粗 2, 2, 3, 3-テトラクロロオクタフルオロペンタンを得た。得られた粗 2, 2, 3, 3-テトラクロロオクタフルオロペンタンにつき常圧下にて、沸点が 149~15

50

1℃の留分を捕集したところ、目的物である、2, 2, 3, 3-テトラクロロオクタフルオロペンタンが26部（純度：97%）、収率52%で得られた。

【0073】

(3) 2, 2, 3, 3-テトラクロロオクタフルオロペンタンの脱塩素化反応（脱ハロゲン化反応工程）

攪拌機、滴下ロートおよび精留塔（理論段数約7段）を備えたステンレス製オートクレープ（反応器）内に、ジエチレングリコールジメチルエーテル90部、粉末状亜鉛10部、およびヨウ素1部を仕込んだ。反応器内を50℃に加温し、20分間攪拌を行った。フッ素化反応工程で得られた2, 2, 3, 3-テトラクロロオクタフルオロペンタン31部をジエチレングリコールジメチルエーテル20部に溶解させた溶液41部を滴下ロートより滴下しながら反応温度を80℃まで徐々に上げた。精留塔の塔頂部の温度が5℃程度になった時点で、精留塔の塔頂部から還流比5：1で生成物の抜き出しを開始し、-70℃に冷却したガラストラップに捕集した。滴下終了後、さらに30分間攪拌を継続し、反応温度を120℃まで上昇させて生成物を追い出してガラストラップに捕集した。ガラストラップに捕集した内容物をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、目的物であるオクタフルオロ-2-ペンチンが13部、収率71%で得られた。得られたオクタフルオロ-2-ペンチンのNMR分析とGC-MS分析を行った。以下にデータを示す。

【0074】

^{19}F -NMR (CDCl₃、基準ピークCFCl₃) : -54.1 (3F)、-86.0 (3F)、-106.4 (2F)

^{13}C -NMR (CDCl₃、基準ピークTMS) : 72.18、77.31、105.4、113.9、118.4

GC-MS (m/z) : 212、193、143、124、93、69

【0075】

以上より、2-ペンチンを原料として、高収率で目的とするオクタフルオロ-2-ペンチンを得ることができた。かかる実施例は、所定のパーフルオロアルキン化合物の製造に対し、C5石油留分中に含まれる三重結合を有するアルキン化合物を原料として用いることの有用性を示すものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-237783 (JP, A)
特開2003-146917 (JP, A)
特開2003-282540 (JP, A)
特開2004-055680 (JP, A)
特開2004-231562 (JP, A)
特開2004-292329 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 17/23、21/22