

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7088025号
(P7088025)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 17/35 (2006.01)	C 0 7 C 17/35
C 0 7 C 309/80 (2006.01)	C 0 7 C 309/80
C 0 7 C 303/12 (2006.01)	C 0 7 C 303/12
C 0 7 C 19/10 (2006.01)	C 0 7 C 19/10

請求項の数 7 (全15頁)

(21)出願番号	特願2018-561881(P2018-561881)	(73)特許権者	000000044
(86)(22)出願日	平成29年12月19日(2017.12.19)		A G C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/045427		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2018/131394	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	平成30年7月19日(2018.7.19)		特許業務法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和2年8月26日(2020.8.26)	(72)発明者	市野川 真理
(31)優先権主張番号	特願2017-1728(P2017-1728)		日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
(32)優先日	平成29年1月10日(2017.1.10)	(72)発明者	中村 允彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
		(72)発明者	藤森 厚史
			日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
		(72)発明者	岡本 秀一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロプロパンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

N , N - ジメチルホルムアミドの存在下、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノールと塩化チオニルとを反応させることにより、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを製造する第1の工程と、

前記2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解しながら蒸留することにより、3 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロプロパンを含む留出液を得る第2の工程と、

を有することを特徴とする3 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロプロパンの製造方法。

【請求項2】

前記第1の工程における反応温度が0 ~ 25 である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記第1の工程において、前記2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノールに対する前記塩化チオニルのモル比(塩化チオニル / 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール)を0 . 1 ~ 10で反応させる、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記第1の工程において、前記2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノールに対する前記N , N - ジメチルホルムアミドの質量比(N , N - ジメチルホルムアミド / 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール)を0 . 001 ~ 1で反応させる、請求項1 ~ 3のい

いずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】

前記第2の工程において、熱分解および蒸留を70～170で行う、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記留出液における1-プロパノール-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 1-サルファイトの含有量が5質量%未満である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記第2の工程において、前記熱分解をN, N-ジメチルホルムアミドの存在下で行う、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロパンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロパン($\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。HCF C-244ca。以下、244caとも表わす。)は、新しい洗浄剤、冷媒、発泡剤、溶剤、およびエアゾール、またはそれらの合成原料として用いられるものである。例えば、244caは、1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロプロパンを製造するための合成原料として用いられる(例えば、特許文献1参照。)

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2016-164152号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、244caの製造方法については、未だ十分な検討がなされていない。本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、高収率かつ高純度に244caを製造することのできる効率的な製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の244caの製造方法は、N, N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFとも表わす。)の存在下、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール(以下、TFPOとも表わす。)と塩化チオニルとを反応させることにより、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを製造する第1の工程と、前記2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解しながら蒸留することにより、244caを含む留出液を得る第2の工程と、を有することを特徴とする。

【0006】

40

本発明の244caの製造方法は、前記第1の工程における反応温度が0～25であることが好ましい。

【0007】

本発明の244caの製造方法は、前記第1の工程において、前記TFPOに対する前記塩化チオニルのモル比(塩化チオニル/TFPO)が0.1～1.0で反応させることが好ましい。

【0008】

本発明の244caの製造方法は、前記第1の工程において、前記TFPOに対する前記DMFの質量比(DMF/TFPO)が0.001～1で反応させることが好ましい。

【0009】

50

本発明の 2 4 4 c a の製造方法は、前記第 2 の工程において、熱分解および蒸留を 7 0 ~ 1 7 0 で行うことが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の 2 4 4 c a の製造方法は、前記留出液における 1 - プロパノール - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 , 1 - サルファイトの含有量が 5 質量 % 未満であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明の 2 4 4 c a の製造方法は、前記第 2 の工程において、前記熱分解を N , N - ジメチルホルムアミドの存在下で行うことが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の 2 4 4 c a の製造方法は、前記 N , N - ジメチルホルムアミドの量が、前記 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドに対して、5 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下であることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の 2 4 4 c a の製造方法によれば、高収率かつ高純度に 2 4 4 c a を製造することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 実施形態の製造方法に使用される装置の一例を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

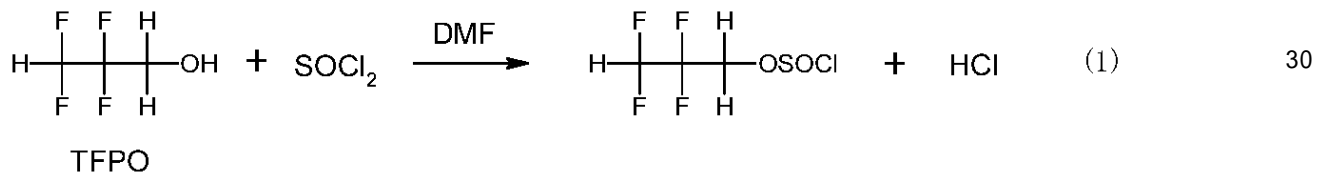
【 0 0 1 5 】

以下、本発明の 2 4 4 c a の製造方法について具体的に説明する。

第 1 の工程では、下記式 (1) に示されるように、DMF の存在下、TFPO と塩化チオニルとを反応させる。これにより、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド (C H F 2 - C F 2 - C H 2 O S O C l) を製造する。

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



【 0 0 1 7 】

なお、上記反応においては、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドとともに、副生成物として、下記式 (2) に示される 1 - プロパノール - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 , 1 - サルファイトが生成することがある。そのため、上記反応においては、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドと、副生成物が生成する場合にはその副生物を含む組成物が得られる。ここで、1 - プロパノール - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 , 1 - サルファイトは、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドにさらに TFPO が 1 分子付加した化合物である。以下、1 - プロパノール - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 , 1 - サルファイトを TFPO 二付加体と表わす。

【 0 0 1 8 】

10

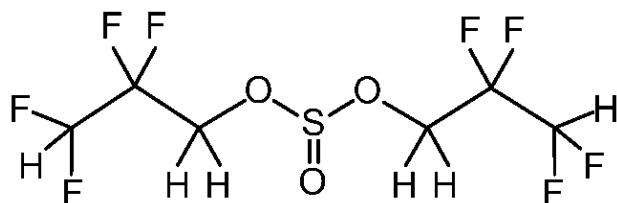
20

30

40

50

【化2】



【0019】

第1の工程に用いられるTFPOに対する塩化チオニルのモル比（塩化チオニル/TFPO）は、0.1～1.0であることが好ましい。モル比（塩化チオニル/TFPO）が上記範囲内であると、副生成物であるTFPO二付加体等の生成が抑制され、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの選択率が増加する。モル比（塩化チオニル/TFPO）は、TFPO二付加体等の生成をさらに抑制できる点から、0.5以上がより好ましく、0.7以上がさらに好ましい。また、モル比（塩化チオニル/TFPO）は、未反応の塩化チオニルの量を少なく抑えてTFPOを十分に塩素化できる点から、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。

10

【0020】

DMFは、触媒として作用するものであり、塩化チオニルとTFPOとの反応を進行させる。第1の工程に用いられるTFPOに対するDMFの質量比（DMF/TFPO）は、0.001～1であることが好ましい。質量比（DMF/TFPO）が上記範囲内であると、塩化チオニルとTFPOとの反応が有効に進行するとともに、十分な反応速度を得ることができる。また、副生成物であるTFPO二付加体等の生成が抑制され、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの選択率が増加する。質量比（DMF/TFPO）は、TFPO二付加体等の生成をさらに抑制できる点から、0.005以上がより好ましく、0.007以上がさらに好ましい。また、質量比（DMF/TFPO）は、TFPOを十分に反応させることができ、また容積効率が良く生産性に優れる点から0.1以下がより好ましく、0.05以下がさらに好ましい。

20

【0021】

第1の工程における反応温度は50℃以下が好ましい。反応温度が50℃以下であると、副生成物であるTFPO二付加体等の生成が抑制され、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの選択率が増加する。第1の工程における反応温度は、TFPO二付加体等の生成をさらに抑制できる点から、25℃以下がより好ましく、25℃未満がさらに好ましく、20℃以下が特に好ましく、15℃以下が最も好ましい。

30

【0022】

また、第1の工程における、反応温度は0℃以上が好ましい。反応温度が0℃以上であると、反応が有効に進行するとともに、十分な反応速度を得ることができる。仮に、反応が有効に進行しない場合、または十分な反応速度が得られない場合、TFPO、塩化チオニル等の原料の一部が未反応のまま残留するおそれがある。TFPO、塩化チオニル等の原料の一部が未反応のまま残留した場合、温度が上昇したときに反応が急激に進行するおそれがある。

40

【0023】

反応が急激に進行すると、塩化水素ガスが多量に発生することで、反応器内の圧力が上昇して反応器が破損するおそれがある。また、塩化水素ガスが多量に発生すると、TFPO、塩化チオニル等の原料および2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが塩化水素ガスとともに反応器外に排出されるおそれがある。

【0024】

第1の工程は、例えば塩化チオニルを収容した反応器内に、TFPOおよびDMFをあらかじめ混合して、または別々に供給して行うことができる。反応器内にTFPOおよびDMFをあらかじめ混合して供給する場合、TFPOおよびDMFを含む混合溶液を徐々に添加することができる。この際、TFPOおよびDMFを含む混合溶液の添加速度を調整

50

することにより、反応温度を調整することができる。例えば、TFPOおよびDMFを含む混合溶液の添加速度を速くすることにより反応温度を低くすることができ、添加速度を遅くすることにより反応温度を高くすることができる。TFPOおよびDMFを含む混合溶液は、本発明の効果を損なわない限り、TFPOおよびDMF以外のその他の化合物を含んでいてもよい。

【0025】

TFPOと塩化チオニルとの反応に用いられる反応器内に水が存在する場合、塩化チオニルと水との反応により、塩化チオニルが二酸化硫黄と塩化水素とに分解する。また、反応器内に水が存在する場合、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドがTFPOと二酸化硫黄と塩化水素とに分解する。このような分解を抑制するために、

10

【0026】

反応器内の水分量は極力低減することが好ましい。反応器内の水分量を低減する方法として、例えば、乾燥ガスにより反応器内の雰囲気置換する方法が挙げられる。反応器内の水分量は、TFPOの全量に対して、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。

20

【0027】

また、TFPOやDMFは、例えば保存中に、大気中の水分（湿気）などが混合されて、TFPOと水の混合物あるいはDMFと水の混合物の状態準備される場合がある。このような場合にも、上記と同様の理由により、TFPOと水の混合物あるいはDMFと水の混合物中の水を極力低減してから、TFPOやDMFが反応器に供給されることが好ましい。水を低減する方法として、例えば、TFPOと水の混合物あるいはDMFと水の混合物を、別々に、または混合して、ゼオライトやシリカなどの乾燥剤に接触させて水を除去する方法が挙げられる。

30

【0028】

上記の混合物から別々に水を除去する場合は、TFPOと水の混合物またはDMFと水の混合物中の水分量はTFPOまたはDMF各々の量（TFPOの量またはDMFの量）に対して、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。また、上記の混合物を混合して水を除去する場合は、TFPOとDMFと水の混合物中の水分量はTFPOおよびDMFの総量（TFPOの量およびDMFの量の総量）に対して、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、100質量ppm以下がさらに好ましい。

【0029】

このようにして、第1の工程において、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが得られる。上記2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドは、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む組成物として得られてもよい。該組成物は、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド以外にも、第1の工程における未反応原料や副生物、例えば、TFPO、塩化チオニル、DMF、TFPO二付加体等を含む場合がある。

40

【0030】

なお、第1の工程で製造される2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドは、大気中の水分と接触すると加水分解することがあるため、第1の工程と後述する第2の工程は連続して実施することが好ましい。

【0031】

第2の工程では、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解しながら蒸留することにより、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む留出液を得る。熱分解しながら蒸留す

50

ることは、反応蒸留とも呼ばれる。この反応蒸留によって、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが熱分解されると同時に、得られた反応液が蒸留されるので、244caを含む留出液が得られる。熱分解しながら蒸留することにより、244caの高純度化および高収率化が可能となり、かつ244caを効率的に製造することができる。

【0032】

第2の工程において反応蒸留に供される出発物質は、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含んでいればよい。出発物質は、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドのみであってもよく、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む組成物であってもよい。

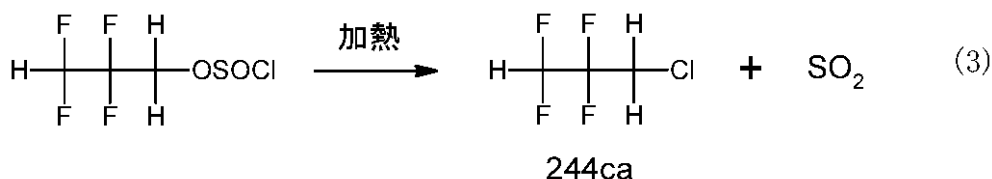
10

【0033】

第2の工程では、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解しながら蒸留することにより、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドは、下記式(3)に示すように、加熱により熱分解して244caを生成する。具体的には、脱二酸化硫黄反応により244caを生成する。

【0034】

【化3】



20

【0035】

244caの沸点は53 程度であり、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの熱分解温度よりも低い。このため、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの熱分解と同時に244caの蒸留を行うことができる。

【0036】

熱分解および蒸留の温度は、70 以上が好ましい。温度が70 以上であると、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの熱分解が促進される。熱分解がさらに促進される点から、80 以上がより好ましく、90 以上がさらに好ましい。また、熱分解および蒸留の温度は、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが熱分解する前に揮発することを抑え、244caの収率を向上させることができる点から170 以下が好ましく、150 以下がより好ましく、130 以下がさらに好ましい。

30

なお、熱分解および蒸留の温度とは、熱分解を行う反応器内の温度、より具体的には反応器内の液相の温度のことをいう。

【0037】

第2の工程において、熱分解はDMFの存在下で行うことが好ましい。熱分解の際にDMFを溶媒として用いることで、244caの収率がさらに向上する。DMFを、予め反応器に入れておき、熱分解温度まで加熱してから、反応器内に2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを供給することが好ましい。反応器内に予め収容されるDMFの量は、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド全量に対して5質量%以上20質量%以下が好ましい。前記下限値以上であれば、244caの収率が向上できる。前記上限値以下であれば、反応の容積効率がよく生産性に優れる。なお、第1の工程で得られる2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む組成物が未反応のDMFを含む場合で、該組成物を第2の工程で出発物質とする場合は、該組成物をそのまま熱分解すればよく、第2の工程でのDMFの添加は必須ではない。

40

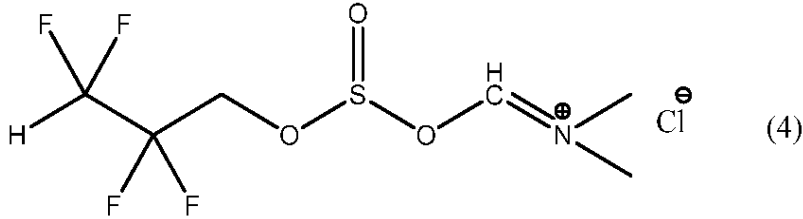
【0038】

50

DMFの存在下で熱分解を行う場合には、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの一部または全部がDMFと反応して化学式(4)に示す化合物(以下、中間体 - DMF付加体と表す。)に変換され、この化合物が熱分解されることにより244caが生成すると推定される。

【0039】

【化4】



10

【0040】

熱分解および蒸留の圧力は、常圧、減圧または加圧でもよい。

【0041】

第2の工程で得られた留出液に溶存する二酸化硫黄ガスを中和するために、留出液をアルカリ水溶液に接触させることが好ましい。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が挙げられる。アルカリ水溶液との接触後、留出液は、有機相と水相とに分離する。244caは有機相に含まれることから、有機相を分離して回収することにより244caを得ることができる。

20

【0042】

本発明によれば、第2の工程で得られる留出液中のTFPO二付加体の含有量を5質量%未満にすることができる。TFPO二付加体の含有量は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

【0043】

また、本発明によれば、第1の工程および第2の工程を経ることにより、高純度の244caが得られる。たとえば、留出液中の244caの含有量を90質量%以上にすることができる。244caの含有量は95質量%以上が好ましく、97質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましい。

30

【0044】

また、本発明によれば、第1の工程および第2の工程を経ることにより、反応系を高温で維持することができる。また、第2の工程で得られる留出液中に244caを、例えば、収率60%以上で得ることができる。ここで、244caの収率(%)とは、第1の工程に用いたTFPOのモル量に対する第2の工程で得られた留出液中の244caのモル量の割合((244caのモル量) / (TFPOのモル量) × 100) である。

【0045】

なお、留出液をアルカリ水溶液に接触させる場合、上記した244caの含有量、244caの収率は、留出液をアルカリ水溶液に接触させて得られる有機相中の244caのモル量の割合((244caのモル量) / (TFPOのモル量) × 100) である。

40

【0046】

第1の工程および第2の工程では、同一の反応装置を用いてもよいし、異なる反応装置を用いてもよい。第1の工程および第2の工程の双方に用いることができる反応装置としては、例えば、反応器、温度調整器、蒸留塔、凝縮器等を有するものが挙げられる。

【0047】

反応器としては、TFPOと塩化チオニルとを導入して反応させることができ、かつ2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドおよび中間体 - DMF付加体を熱分解させることができるものであればよい。このようなものとしては、ガラスフラスコ、SUS製オートクレーブ、ガラスライニング反応器、樹脂ライニング反応器等が挙げられる。

50

【0048】

温度調整部としては、TFPOと塩化チオニルとの反応温度を調整することができ、かつ2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドおよび中間体 - DMF付加体の熱分解時の温度を調整することができるものであればよい。このようなものとしては、オイルバス等が挙げられる。なお、温度調整部は、反応器に一体的に設けられていてもよい。

【0049】

蒸留塔としては、244caを蒸留することができるものであればよい。このような蒸留塔としては、ガラス蒸留塔等を用いることができる。凝縮器としては、244caを凝縮することができるものであればよい。このような凝縮器としては、ジムロート冷却器、リービヒ冷却器、アリーン冷却器、グラハム冷却器等が挙げられる。

10

【0050】

一方、第1の工程と第2の工程とに異なる反応装置を用いる場合、各工程に使用される反応装置は、その工程に必要な機能のみを備えればよい。第1の工程と第2の工程とに異なる反応装置を用いることにより、例えば、工業的に用いられる装置を用いることができ、244caの量産化等が容易となる。

【0051】

図1は、第2の工程に用いられる装置であって、工業的に用いられる装置の一例を示したものである。

【0052】

装置10は、例えば、蒸留塔11と、この蒸留塔11に原料を供給する手段12と、蒸留塔11の塔頂から留出液を取り出す手段13と、蒸留塔11の塔底から缶出液を取り出す手段14とを備える。なお、装置10としては、バッチ式、連続式のいずれでもよい。また、蒸留塔11は、中空式、多段式のいずれでもよい。

20

【0053】

装置10に供給される原料として、第1の工程により得られる2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが供給される。

【0054】

このような装置10によれば、例えば、蒸留塔11において、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドが熱分解されて244caが生成する。また、蒸留塔11において、この244caが蒸留されることにより、塔頂から244caを含む留出液を得ることができる。

30

【実施例】

【0055】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0056】

[実施例1]

(第1の工程)

攪拌機、ラシヒリングを充填したガラス蒸留塔(段数測定値5段)、およびジムロート冷却器を備える四つ口フラスコ(反応器)をオイルバスに浸して反応装置とした。そして、四つ口フラスコに塩化チオニルを投入した後、TFPOとDMFとからなる混合溶液を四つ口フラスコ内に滴下した。混合溶液の滴下中、反応温度(四つ口フラスコ内の液相の温度)が0 となるように、オイルバスの温度と混合溶液の滴下速度とを調節した。

40

【0057】

混合溶液の滴下が終了した後、塩化水素ガスの発生が収まるまで攪拌を続け、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む反応液を得た。その後、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR(日本電子株式会社製、JNM-EC400)により、反応液の組成を分析した。表1に、各成分の投入量、反応液の組成をまとめて示す。

【0058】

50

(第2の工程)

第1の工程に用いた反応装置において、反応液が入った四つ口フラスコを110 に加熱するとともに、ジムロート冷却器を-20 に冷却した。これにより、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解すると同時に蒸留を行って、244caを含む留出液を得た。なお、還流時間/留出時間の比(秒/秒)は、還流タイマーにより5/1とした。

【0059】

その後、留出液を20質量%水酸化カリウム水溶液に接触させて留出液中の二酸化硫黄ガス等を中和し、中和後の留出液から有機相の部分を回収して組成を分析した。分析は、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて行った。カラムには、DB-1301(長さ60m×内径250μm×厚さ1μm、アジレント・テクノロジー株式会社製)を用いた。表1に、有機相の組成を示す。

10

【0060】

なお、表中、二付加体選択率(%)とは、第1の工程において消費されたTFPO(TFPO)のモル量に対する第1の工程において生成したTFPO二付加体のモル量の割合($(\text{TFPO二付加体のモル量}) / (\text{消費されたTFPOのモル量}) \times 100$)である。

【0061】

また、244caの収率(%)とは、第1の工程に用いたTFPOのモル量に対する第2の工程で得られた有機相中の244caのモル量の割合($(\text{244caのモル量}) / (\text{投入したTFPOのモル量}) \times 100$)である。

20

【0062】

[実施例2]

(第1の工程)

攪拌機とジムロート冷却器とを備える四つ口フラスコをオイルバスに浸して反応装置とした。なお、上記反応装置は、実施例1の第1の工程に用いられる反応装置とは、ガラス蒸留塔を有しない点で異なるが、その他の構成は同一である。そして、四つ口フラスコ内に塩化チオニルを収容した後、TFPOとDMFとからなる混合溶液を四つ口フラスコ内に滴下した。混合溶液の滴下中、反応温度が15 となるように、オイルバスの温度と混合溶液の滴下速度とを調節した。

【0063】

混合溶液の滴下が終了した後、塩化水素ガスの発生が収まるまで攪拌を続けた。このようにして、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む反応液を得た。そして、この反応液を低部にコックが付いた5Lのガラス容器に回収した。また、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR(日本電子株式会社製、JNM-EC400)により、反応液の組成を分析した。表1に、各成分の投入量、反応液の組成をまとめて示す。

30

【0064】

(第2の工程)

攪拌機、ラシヒリングを充填したガラス蒸留塔(段数測定値5段)、およびリービッヒ冷却器を備える四つ口フラスコをオイルバスに浸して反応装置とした。なお、上記反応装置は、実施例1の第2の工程に用いられる反応装置とは、ジムロート冷却器がリービッヒ冷却管に変更されている点異なるがその他の構成は同一である。

40

【0065】

そして、四つ口フラスコを100 に加熱するとともに、リービッヒ冷却管を-20 に冷却した後、ガラス容器から第1の工程で得られた反応液を滴下した。これにより、2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解すると同時に蒸留を行って、244caを含む留出液を得た。なお、還流時間/留出時間の比は、還流タイマーにより5/1とした。

【0066】

その後、留出液を20質量%水酸化カリウム水溶液に接触させて、留出液中の二酸化硫黄ガス等を中和し、中和後の留出液から有機相の部分を回収して組成を分析した。分析は、

50

ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。カラムには、DB-1301（長さ60m×内径250μm×厚さ1μm、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いた。表1に、有機相の組成を示す。

【0067】

[実施例3～5]

表1に示すように、TFPO、塩化チオニル、DMFの投入量、反応温度を変更した以外は、実施例1と同様にして、第1の工程および第2の工程を行った。

【0068】

[比較例1]

（第1の工程）

10
攪拌機およびジムロート冷却器を備える四つ口フラスコをオイルバスに浸して反応装置とした。なお、上記反応装置は、実施例1の第1の工程に用いられる反応装置とは、ガラス蒸留塔を有しない点が異なるが、その他の構成は同一である。

【0069】

そして、四つ口フラスコ内に、塩化チオニルを収容した後、TFPOとDMFとからなる混合溶液を滴下した。混合溶液の滴下中、所定の反応温度となるように、オイルバスの温度と混合溶液の滴下速度とを調節した。

【0070】

20
混合溶液の滴下が終了した後、塩化水素ガスの発生が収まるまで攪拌を続けた。このようにして、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む反応液を得た。その後、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR（日本電子株式会社製、JNM-ECPC400）により、反応液の組成を分析した。表1に、各成分の投入量、反応温度、反応液の組成をまとめて示す。

【0071】

（第2の工程）

30
第1の工程と同一の反応装置において、反応液が入った四つ口フラスコを100℃に加熱するとともに、ジムロート冷却器を-20℃に冷却した。これにより、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの熱分解を行って、244caを含む反応液を得た。なお、この第2の工程では、蒸留を行わなかった。すなわち、ジムロート冷却器から244ca等を取り出さず、全てを四つ口フラスコに戻した。

【0072】

その後、四つ口フラスコの内部から得られる反応液を20質量%水酸化カリウム水溶液に接触させて、反応液中の二酸化硫黄ガス等を中和した。中和後の反応液から有機相の部分を回収して組成を分析した。分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。カラムには、DB-1301（長さ60m×内径250μm×厚み1μm、アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いた。表1に、有機相の組成を示す。

【0073】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	
第1の工程	反応条件	SOCl ₂ (g)	202.54	47.95	56.90	56.40	51.43	
		(mol)	1.71	0.41	0.48	0.48	0.44	
	TFPO	(g)	215.26	3492.63	60.53	60.25	54.95	
		(mol)	1.63	26.45	0.46	0.46	0.42	
	DMF	(g)	2.15	34.92	0.51	0.57	0.55	
		(mol)	0.018	0.295	0.004	0.005	0.005	
	SOC _l ₂ /TFPO比 (mol/mol)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	
	DMF/TFPO比 (g/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	反応温度 (°C)	0	15	25	30	50	25	
	TFPO	2.35	0.70	0.90	1.00	1.56	1.70	
反応液組成	2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド	79.40	83.90	80.37	77.00	75.67	78.75	
	DMF	0.50	0.70	0.60	0.50	0.42	0.63	
	TFPO二付加体	9.80	11.80	16.09	18.60	20.38	16.83	
	中間体-DMF付加体	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	SOC _l ₂	7.98	2.90	2.00	2.90	1.98	2.10	
有機相回収量 (g)	368.39	5593.36	83.39	96.89	97.42	84.92		
二付加体選択率 (%)	7.44	8.14	11.32	12.88	14.39	11.37		
蒸留(熱分解)温度 (°C)	110	100	110	110	110	—		
DMF投入 (g)	0	0	0	0	0	0		
第2の工程	有機相組成	244ca	99.69	99.37	99.50	99.92	47.48	
		TFPO	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.15
	2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド	(質量%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	34.13
		(mol)	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.71
	DMF	0.31	2.96	0.55	0.54	0.13	17.49	
	TFPO二付加体	195.57	3218.00	44.90	50.00	47.60	68.90	
	有機相回収量 (g)	194.97	3121.17	44.62	49.75	47.56	32.71	
	244ca収量 (mol)	1.30	20.74	0.30	0.33	0.32	0.22	
	244ca収率 (%)	79.48	78.42	76.42	72.12	69.27	52.24	
	全体							

10

20

30

40

【0074】

表1から、実施例1～5のように、DMFの存在下、TFPOと塩化チオニルとを反応させて2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを製造した後、この2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解すると同時に蒸留を行って244caを含む留出液を得ることにより、高収率かつ高純度に244caを製造することが可能となり、244caを効率的に製造できたことが分かる。

【0075】

[実施例6]

(第1の工程)

50

実施例 1 の第 1 の工程と同一の反応装置において、表 2 に示すように、TFPO、塩化チオニル、DMF の投入量、反応温度を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、第 1 の工程を行い、得られた 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む組成物を回収した。

【0076】

(第 2 の工程)

第 1 の工程と同一の反応装置において、四つ口フラスコに DMF を 40 g 収容した後、四つ口フラスコを 120 に加熱するとともに、ジムロート冷却器を -20 に冷却した。そこに第 1 の工程で得られた 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを含む組成物を送液ポンプを用いて 75 g/hr で供給し、その後、反応器 (四つ口フラスコ) を室温まで冷却し、反応を終了した。これにより、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドを熱分解すると同時に蒸留を行って、244ca を含む留出液を得た。なお、還流時間 / 留出時間の比 (秒 / 秒) は、還流タイマーにより 5 / 1 とした。

10

【0077】

その後、留出液中に残存した二酸化硫黄ガスを 20 質量% 水酸化カリウム水溶液により中和した。中和後の留出液から有機相の部分を回収して、その組成を分析した。分析は、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて行った。カラムは、DB-1301 (長さ 60 m × 内径 250 μm × 厚み 1 μm、アジレント・テクノロジー株式会社製) を用いた。また、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR (日本電子株式会社製、JNM-EC400) により、反応器内に残った反応液の組成を分析した。表 2 に、各成分の投入量、反応液の組成をまとめて示す。

20

【0078】

30

40

50

【表 2】

			実施例6	
第1の工程	反応条件	SOCI ₂	(g)	304.93
			(mol)	2.56
		TFPO	(g)	322.39
			(mol)	2.44
		DMF	(g)	3.22
			(mol)	0.044
		SOCI ₂ /TFPO比	(mol/mol)	1.05
	DMF/TFPO比	(g/g)	0.01	
	反応温度	(°C)	20	
	反応液組成	TFPO	(質量%)	0.92
		2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド		64.60
		DMF		0.52
		TFPO二付加体		13.13
中間体-DMF付加体		2.45		
SOCI ₂		10.90		
有機相回収量	(g)	527.27		
二付加体選択率	(%)	18.28		
第2の工程	蒸留(熱分解)温度		(°C)	115
	DMF投入		g	40
	有機相組成	244ca	(質量%)	99.99
		TFPO		0.00
		2,2,3,3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライド		0.00
		DMF		0.00
		TFPO二付加体		0.00
有機相回収量	(g)	297.52		
全体	244ca収量	(g)	297.47	
		(mol)	1.98	
	244ca収率	(%)	80.96	

【0079】

表2より、実施例6のように、第2の工程において、予め加熱したDMFの存在下で2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホン酸クロライドの熱分解および蒸留を行うことによって、さらに244caの収率が向上したことが分かる。

10

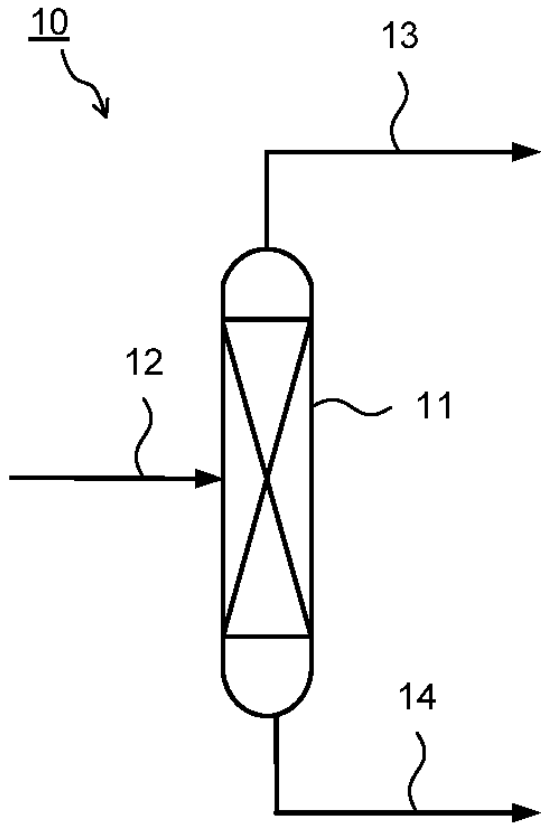
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内
- (72)発明者 藤本 敦司
日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内
- 審査官 高森 ひとみ
- (56)参考文献 国際公開第2017/018412(WO, A1)
中国特許出願公開第101629034(CN, A)
米国特許第05629461(US, A)
特開2016-164152(JP, A)
国際公開第2017/018011(WO, A1)
国際公開第2017/018010(WO, A1)
RAKHIMOV, A. I. et al. , Polyfluoroalkyl Chlorosulfites as New Polyfluorinating Agents , Russian Journal of Applied Chemistry , 2002年 , Vol.75, No.7 , p.1162-1165 , DOI: 10.1023/A:1020788902312 , ISSN 1070-4272
編者 社団法人 日本化学会 , 実験化学講座 2 2 有機合成IV - 酸・アミノ酸・ペプチド - , 第4版 , 1992年 , p.116-119
編者 社団法人 日本化学会 , 化学便覧 応用化学編 , 第6版 , 2003年 , p.177
COHEN, W. V. et al. , Nucleophilic Substitution in Fluoroalkyl Sulfates, Sulfonates, and Related Compounds , Journal of Organic Chemistry , 1961年 , Vol.26, Issue 10 , p.4021-4026 , DOI: 10.1021/jo01068a091
FRAZER, M. J. et al. , Intervention of Polyhalides in Thionyl Bromide-Alcohol Systems , Journal of the Chemical Society , 1955年 , p. 3624-3628
KROLEVETS, A. A. et al. , Reaction of , , -Trihydroperfluoroalkanols with Thionyl Chlorid , ChemInform , 1987年 , Vol.18, No. 23 , Abstract 112
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
C 0 7 C
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)