

(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2006-328020

(P2006-328020A)

(43) 公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 19/16	(2006.01)	C07C 19/16	CSP	4H006
C07C 17/35	(2006.01)	C07C 17/35		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-156770 (P2005-156770)	(71) 出願人	502145313 ユニマテック株式会社 東京都港区芝大門1-12-15
(22) 出願日	平成17年5月30日 (2005.5.30)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
		(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
		(72) 発明者	小金 敬介 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
		(72) 発明者	浦田 公彦 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内

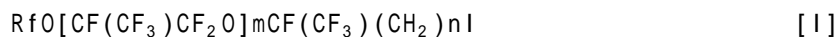
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含ヨウ素フルオロポリエーテルおよびその製造法

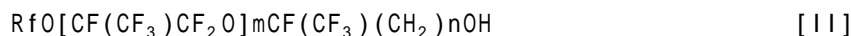
(57) 【要約】

【課題】 エーテル結合により分子鎖中での柔軟性が付与されるパーフルオロポリエーテルアルキル基を有し、該基が炭素数3以上のアルキル基を有するアルキルアイオダイドと結合された新規化合物およびその製造法を提供する。

【解決手段】 一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~12の整数である)で表わされる含ヨウ素フルオロポリエーテルが提供され、この含ヨウ素フルオロポリエーテルは、一般式

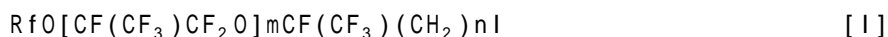


(ここで、Rf、m、nは上記定義と同じである)で表わされるフルオロポリエーテル基含有アルコールを金属ヨウ化物、好ましくはヨウ化カリウムと反応させることによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

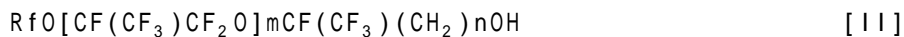
一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~12の整数である)で表わされる含ヨウ素フルオロポリエーテル。

【請求項 2】

一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~12の整数である)で表わされるフルオロポリエーテル基含有アルコールを金属ヨウ化物と反応させることを特徴とする、請求項1記載の含ヨウ素フルオロポリエーテルの製造法。

10

【請求項 3】

金属ヨウ化物としてヨウ化カリウムが用いられる請求項2記載の含ヨウ素フルオロポリエーテルの製造法。

【請求項 4】

ヨウ素化反応がリン酸中で行われる請求項2記載の含ヨウ素フルオロポリエーテルの製造法。

【請求項 5】

リン酸が無水リン酸として用いられる請求項4記載の含ヨウ素フルオロポリエーテルの製造法。

20

【請求項 6】

リン酸にP₂O₅を添加して形成された無水リン酸が用いられる請求項5記載の含ヨウ素フルオロポリエーテルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含ヨウ素フルオロポリエーテルおよびその製造法に関する。さらに詳しくは、工業的規模での生産に適した含ヨウ素フルオロポリエーテルおよびその製造法に関する。

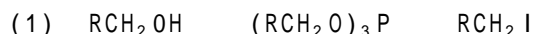
30

【背景技術】

【0002】

アルコール性水酸基をヨウ素基に変換する一般的な方法としては、次に述べるような方法が報告されている。

【0003】



この一連の反応では、まずリンとヨウ素とを用いてホスホン酸エステルとした後、ヨウ素と反応させるヨウ素化反応が、無溶媒で70 程度と低い反応温度で行われているため、工業的にはすぐれた方法であるが、毒物でありかつ一般的には取扱い困難なリンを使用していること、またヨウ素を使用していることから、反応容器の材質選定が困難であり、大量製造も困難である。

40

【非特許文献1】Org. Syn. II 322~323頁、399~403頁(1943)

【0004】

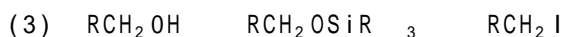


この一連の反応では、まずR SO₂Xとの反応が行われ、このスルホン酸エステル化反応の際に生ずるハロゲン化水素のトラップ剤(アミン等)を必要とするばかりではなく、このスルホン酸エステルをヨウ化カリウムと反応させており、反応が2工程にわたり、さらにハロゲン化水素とアミンとの反応で生じたアンモニウム塩の処理が必要となることなどから、工業的には不利な方法である。

50

【非特許文献2】J. Fluorine Chem. 93巻107~115頁(1999)

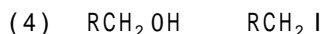
【0005】



この一連の反応では、 R_3SiX との反応およびKIとの反応の2段階反応であるが、比較的高収率で、いわゆるone-pot合成が可能であるなど工業的には有利な点が多いが、処理困難なシリコン含水廃液が大量に生ずるといった欠点がみられる。

【非特許文献3】Tetrahedron Letters 35巻1941~1944頁(1994)

【0006】

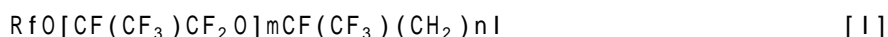


この反応は、いわゆるone-pot合成が可能であり、用いられる試薬も無水リン酸とアルカリ金属ヨウ化物であるなど工業的に有利な点も多いが、収率が70%程度と低く、工業化に際してはさらに高収率が望まれている。

【非特許文献4】J. Org. Chem. 49巻2361~2368頁(1984)

【0007】

これら(1)~(4)の反応において用いられるアルコール性水酸基を有する化合物のR基は、アルキル基またはパーフルオロアルキル基であり、フルオロポリエーテルアルキル基が用いられた例はみられない。また、一般式



で表わされる含ヨウ素フルオロポリエーテルにおいて、従来報告されている化合物は $n=2$ 迄のパーフルオロポリエーテルアルキルエチルアイオダイドであり、 $n=3$ 以上のパーフルオロポリエーテルアルキルアルキルアイオダイドについての報告例はみられない。

【特許文献1】特開平6-16586号公報

【特許文献2】特開平5-331089号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

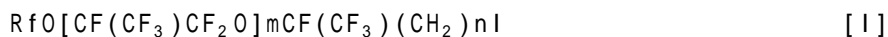
【0008】

本発明の目的は、エーテル結合により分子鎖中での柔軟性が付与されるパーフルオロポリエーテルアルキル基を有し、該基が炭素数3以上のアルキル基を有するアルキルアイオダイドと結合された新規化合物およびその製造法を提供することにある。

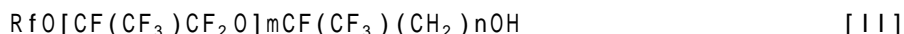
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によって、一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~12の整数である)で表わされる含ヨウ素フルオロポリエーテルが提供され、この含ヨウ素フルオロポリエーテルは、一般式



(ここで、Rf、m、nは上記定義と同じである)で表わされるフルオロポリエーテル基含有アルコールを金属ヨウ化物と反応させることによって製造される。

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る含ヨウ素フルオロポリエーテルは、エーテル結合により分子鎖中での柔軟性が付与されるパーフルオロポリエーテルアルキル基を有し、該基が炭素数3以上のアルキル基を有するアルキルアイオダイドと結合された新規化合物であって、各種合成原料として汎用性の高い化合物である。すなわち、前記非特許文献1~4に報告されているアルキルアイオダイドあるいはパーフルオロアルキルアルキルアイオダイドとは異なり、分子中に多数の酸素原子を有するため分子に柔軟性があり、種々の機能性が期待できる。

【0011】

得られたフルオロポリエーテルアルキルアルキルアイオダイドは反応性に富み、リチウムやマグネシウムと反応させてフルオロポリエーテルアルキルアルキルメタルアイオダ

10

20

30

40

50

ドとすることにより、フルオロポリエーテルアルキル化試薬として用いることができ、またヨウ素基を他の官能基、例えばリン原子団やイオウ原子団と置換させることにより、工業原料等への幅広い応用が考えられる。

【0012】

さらに、パーフルオロポリエーテルアルキル基と結合されたアルキルアイオダイドのアルキル基の炭素数を3以上とすることにより、従来の2以下のものと比較して、求核試薬の付加反応の点での利点が認められる。

【0013】

すなわち、アルキルアイオダイドのアルキル基の炭素数が2のパーフルオロポリエーテルアルキルエチルアイオダイドと求核試薬との二分子求核置換反応(Sn₂置換反応)において、求核剤が求核種としてではなく、塩基としてパーフルオロポリエーテルアルキルエチルアイオダイドに作用し、ヨウ素原子のβ位水素を引抜き現象を生じ、結果としてE2脱離反応(二分子離脱反応)が起こり、脱ヨウ化水素化反応が生ずるため、通常の反応条件下では目的とする化合物を得ることは困難であった。このような現象は、フッ素原子に隣接する水素原子の酸性度が大きいが故に、起こり得る現象である。

10

【0014】

一方、アルキルアイオダイドのアルキル基の炭素数を3以上とすることにより、脱離反応に参与するヨウ素原子に対してβ位に位置する水素原子の酸性度は、パーフルオロポリエーテルアルキル基との間に炭化水素基が存在するため大きく低下し、脱ヨウ化水素化反応が生じ難くなるため、結果としてSn₂反応が生じ、目的化合物を得ることが可能となる。

20

【0015】

Sn₂反応が容易に行えるということは、目的化合物の設計の幅が大きく広がることを意味し、結果として有用な化合物の入手方法に大きな選択肢を与えることになる。

【0016】

また、含ヨウ素フルオロポリエーテルに対応するフルオロポリエーテル基含有アルコールと金属ヨウ化物、好ましくはヨウ化カリウムとリン酸中、好ましくは無水リン酸中で反応させることにより、従来技術にみられるような欠点もなく、80%以上という高収率でかつ高純度の含ヨウ素フルオロポリエーテルを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0017】

含ヨウ素フルオロポリエーテル[I]の出発原料として用いられるフルオロポリエーテル基含有アルコール[II]は、一般式



に有機過酸化物を反応させ、次いで一般式



で表わされる不飽和アルコールを反応させた後、還元反応することにより得られる。

【0018】

この出発原料[II]に対して、金属ヨウ化物、好ましくはアルカリ金属ヨウ化物、特に好ましくはヨウ化カリウムが過剰モル量、好ましくは約2~7倍モル量、特に好ましくは約3~7倍モル量用いられる。

40

【0019】

これら両者間の反応は、リン酸中で行われる。リン酸としては、通常入手の容易な85重量%リン酸水溶液が用いられ、15重量%程度の水を含んでいるので、これを無水化するために、85重量%リン酸水溶液に対して20重量%以上、好ましくは20~25重量%のP₂O₅が添加して用いられる。P₂O₅添加量が少ないと、反応系内が十分に無水の状態が保てず、反応転化率が低下するようになる。すなわち、高温での反応において、系中に水が存在している場合、生成したアルキルアイオダイド[I]が水と再度置換反応を起して、アルコール原料[II]が再生成する逆反応が進行することが考えられ、これを防止するためにも、十分な量のP₂O₅を反応系に添加する必要がある。

50

【0020】

反応は、リン酸水溶液に十分な量の P_2O_5 を加え、無水リン酸を調製した後ヨウ化カリウムを添加し、そこにフルオロポリエーテル基含有アルコールを滴下し、滴下終了後室温条件下で適当な時間攪拌を行い、その後反応温度を約100~150、好ましくは120~140に上げることにより行われる。

【0021】

反応時間については、反応温度が低いと反応時間が長くなり、一方反応温度が高すぎると生成物の分解や上述の水との反応による逆反応を促進するので、上記の反応温度で24~96時間程度とされる。96時間を超えると、反応転化率が著しく低下するため、72時間程度迄にとどめることが好ましく、またより長時間の反応は分解などが促進されるため好ましくない。

10

【0022】

反応終了後は、R-225(HCFC-225)等の有機溶媒と水とを加えて有機層を分離した後、有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液と飽和食塩水とで洗浄し、反応中に生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで還元処理し、有機溶媒を留去して、蒸留による精製が行われる。

【実施例】

【0023】

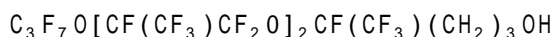
次に、実施例について本発明を説明する。

【0024】

実施例1

窒素雰囲気下に、還流冷却器、温度計および攪拌翼を備えた容量1000mlのフラスコ中に仕込んだ85重量%リン酸277g(2.40モル)に、 P_2O_5 55g(0.39モル)をゆっくりと加え、必要に応じてフラスコを冷却した。さらに、ヨウ化カリウム484g(2.91モル)をゆっくりと加え、1時間室温条件下で攪拌した後、

20

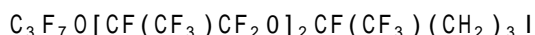


300g(99.5GC%、441ミリモル)をゆっくりと室温条件下で滴下した。

【0025】

滴下終了後、分層するので激しく攪拌しながら、130で72時間加熱攪拌を実施した後、R-225 200mlと水100mlとを加え、有機層を分離した後、5重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順次洗浄した。R-225をエバポレータで留去し、対応する

30



356.8g(92.4GC%、収率95%)を得た。

【0026】

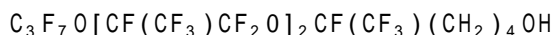
この粗製物356gを、ヘリパックNo.1を充填した30mm径、長さ200mmの蒸留塔を取り付けたフラスコを移し換え、真空蒸留して沸点70~71/100Paの精製物278g(99.4GC%、蒸留収率84%)を得た。

【0027】

実施例2

窒素雰囲気下に、還流冷却器、温度計および攪拌翼を備えた容量1000mlのフラスコ中に仕込んだ85重量%リン酸300g(2.62モル)に、 P_2O_5 60g(0.42モル)をゆっくりと加え、必要に応じてフラスコを冷却した。さらに、ヨウ化カリウム488g(2.94モル)をゆっくりと加え、1時間室温条件下で攪拌した後、

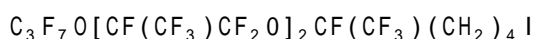
40



314g(99.0GC%、450ミリモル)をゆっくりと室温条件下で滴下した。

【0028】

滴下終了後、分層するので激しく攪拌しながら、130で72時間加熱攪拌を実施した後、R-225 200mlと水100mlとを加え、有機層を分離した後、5重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順次洗浄した。R-225をエバポレータで留去し、対応する



362.8g(92.3GC%、収率93%)を得た。

50

【 0 0 2 9 】

この粗製物360gを、ヘリパックNo.1を充填した30mm径、長さ200mmの蒸留塔を取り付けたフラスコを移し換え、真空蒸留して沸点75~78 /100Paの精製物263g(98.1GC%、蒸留収率78%)を得た。

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成17年6月29日(2005.6.29)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 0 3

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 0 3 】

(1) RCH_2OH $(\text{RCH}_2\text{O})_3\text{P}$ RCH_2I

この一連の反応では、まずリンを用いて亜リン酸トリアルキルとした後、ヨウ素と反応させるヨウ素化反応が、無溶媒で70 程度と低い反応温度で行われているため、工業的にはすぐれた方法であるが、毒物でありかつ一般的には取扱い困難なリンを使用していること、またヨウ素を使用していることから、反応容器の材質選定が困難であり、大量製造も困難である。

【 非特許文献 1 】Org. Syn. II 322~323頁、399~403頁(1943)

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成18年5月22日(2006.5.22)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 1 3

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 3 】

すなわち、アルキルアイオダيدのアルキル基の炭素数が2のパーフルオロポリエーテルアルキルエチルアイオダيدと求核試薬との二分子求核置換反応(Sn2置換反応)において、求核剤が求核種としてではなく、塩基としてパーフルオロポリエーテルアルキルエチルアイオダيدに作用し、ヨウ素原子の -位水素の引抜き現象を生じ、結果としてE2脱離反応(二分子離脱反応)が起こり、脱ヨウ化水素化反応が生ずるため、通常の反応条件下では目的とする化合物を得ることは困難であった。このような現象は、フッ素原子に隣接する水素原子の酸性度が大きい故に、起こり得る現象である。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 2 6

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 2 6 】

この粗製物356gを、ヘリパックNo.1を充填した30mm径、長さ200mmの蒸留塔を取り付けたフラスコに移し換え、真空蒸留して沸点70~71 /100Paの精製物278g(99.4GC%、蒸留収率84%)を得た。

【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 2 9

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 2 9 】

この粗製物360gを、ヘリパックNo.1を充填した30mm径、長さ200mmの蒸留塔を取り付け

たフラスコに移し換え、真空蒸留して沸点75～78 /100Paの精製物263g(98.1G%、蒸留収率78%)を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 園井 竹比呂

茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB84 AC30 BB26 EA02