

(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7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/132011 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 3/06 (2006.01) C07C 17/26 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 生越 専介(OGOSHI, Sensuke); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/047128

(22) 国際出願日: 2020年12月17日(17.12.2020)

(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 2019-239555 2019年12月27日(27.12.2019) 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 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP). 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 江藤 友亮(ETOU, Yuusuke); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 足達 健二(ADACHI, Kenji); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4

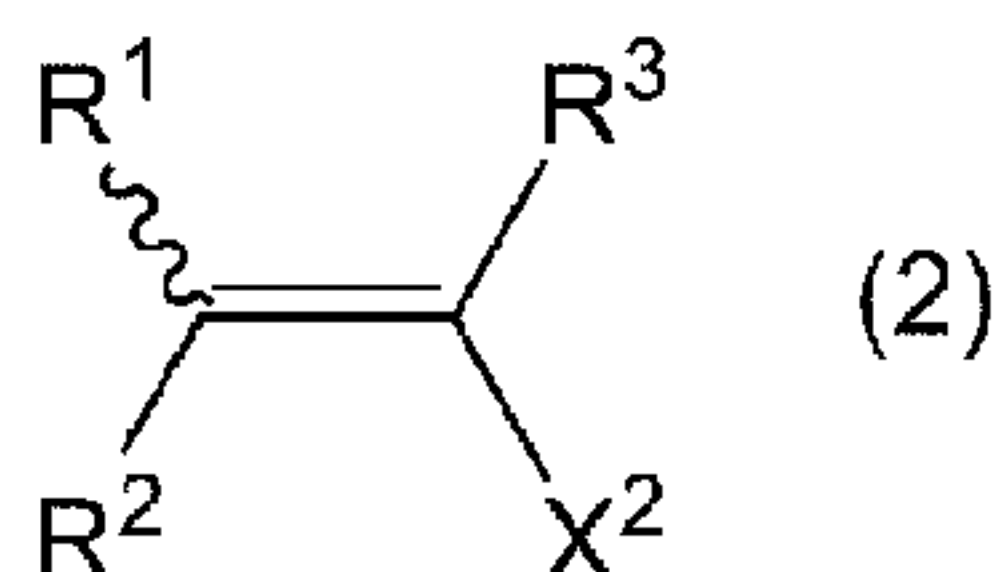
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1 - 7 - 1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING (CYCLO)ALKENYL ZINC HALIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: ハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物の製造方法



(57) Abstract: According to the present invention, a fluorine-containing (cyclo)alkenyl zinc halide compound is able to be obtained with a high yield by reacting a halogenated olefin compound represented by general formula (2) (wherein R^1 , R^2 and R^3 are as defined above; X^2 represents a halogen atom; and a single bond denoted by a wiggly line indicates that the steric configuration of a double bond to which the single bond is bonded is E configuration, Z configuration or a mixture thereof at an arbitrary ratio) and a zinc halide compound represented by formula (3) ZnX^1 (wherein X^1 is as defined above) with each other in the presence of a zero-valent alkali metal.

(57) 要約: 0 価アルカリ金属の存在下に、一般式 (2) [式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記に同じである。 X^2 はハロゲン原子を示す。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E 配置若しくはZ 配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。] で表されるハロゲン化オレフィン化合物と、一般式 (3): ZnX^1 (3) [式中、 X^1 は前記に同じである。] で表されるハロゲン化亜鉛化合物と反応させることで、ハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物を収率よく得ることができる。

[続葉有]

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル基を有するフッ素化合物は、燃料電池用イオン交換膜、自動車用又は航空機用等のシール材又は燃料ホース、光ファイバー等の光学電子部品、塗料用又は防汚用途等のコーティング材等の様々な用途に用いられる含フッ素高分子の原料モノマーや、酵素阻害作用を有する農薬として有用である。

[0003] なかでも、ハロゲン化トリフルオロビニル亜鉛（ハロゲン化（1，1，2-トリフルオロエテニル）亜鉛）等のハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物は、このようなトリフルオロビニル基を有するフッ素化合物の合成反応に用いることができることが知られている（例えば、特許文献1参照）。そこで、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を収率よく得る方法が研究されてきている。

[0004] 例えば、特許文献1には、テトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレン等の含フッ素オレフィンに対して、マグネシウム又はその合金の存在下で、ハロゲン化亜鉛と反応させる方法が開示されている。

[0005] 一方で、トリフルオロビニル化合物以外の含フッ素アルケン類もトリフルオロビニル化合物と同様に種々の機能が期待できるが、これらはトリフルオロビニル化合物以上に、原料および合成法の選択肢が限られており、その合成法はこれまでにほとんど検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2013／172337号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

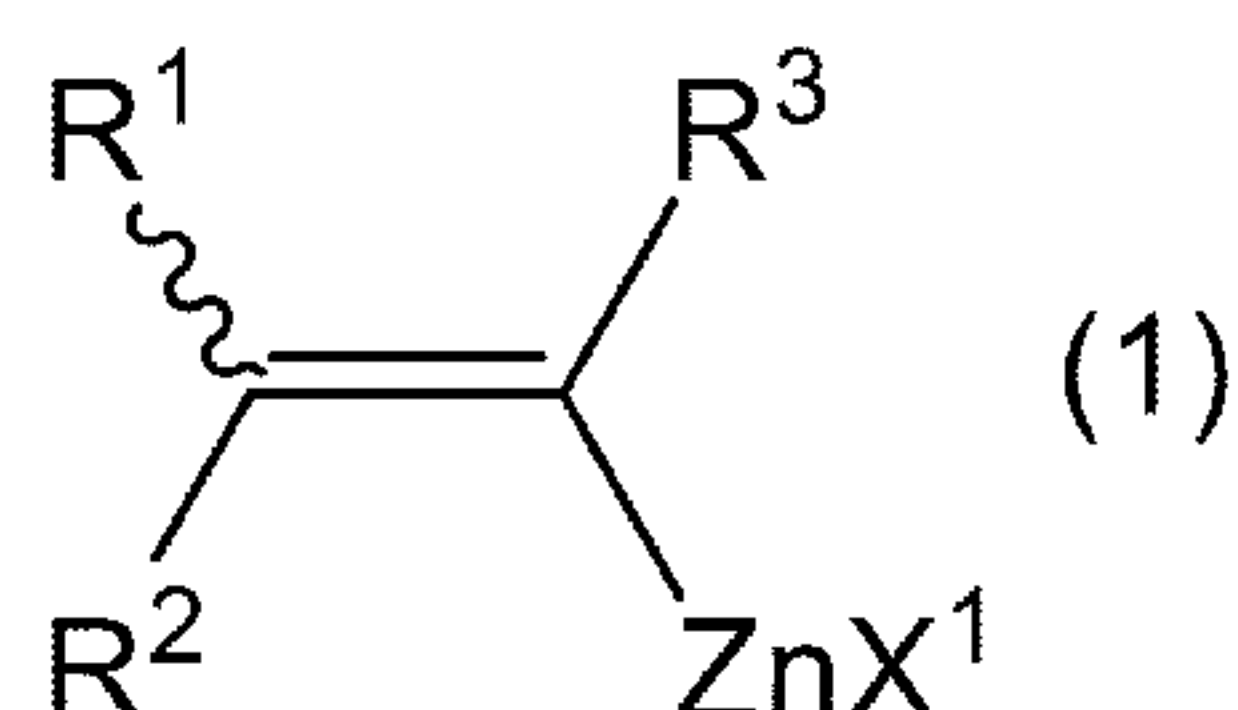
[0007] 本開示は、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を収率よく得る方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示は、以下の構成を包含する。

[0009] 項1．一般式（1）：

[0010] [化1]



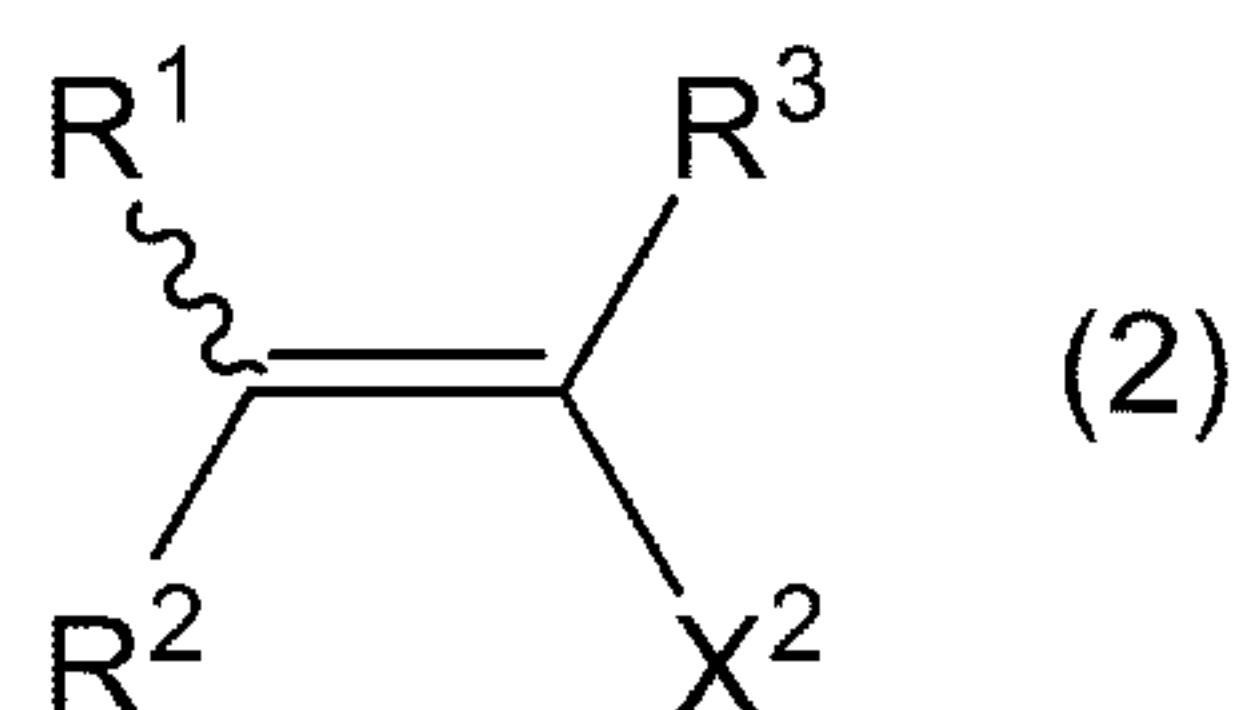
[0011] [式中、X¹はハロゲン原子を示す。R¹はフッ素原子又は1価のパーフルオロ炭化水素基を示す。R²及びR³は同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を示す。或いは、R³とR¹又はR²とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成してもよい。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の製造方法であって、

0価アルカリ金属の存在下に、

一般式（2）：

[0012] [化2]



[0013] [式中、R¹、R²及びR³は前記に同じである。X²はハロゲン原子を示す。

波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化オレフィン化合物と、

一般式 (3) :



[式中、 X^1 は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化亜鉛化合物と反応させる工程 (1)

を備える、製造方法。

[0014] 項2. 前記 X^2 がフッ素原子又は塩素原子である、請求項1に記載の製造方法。

[0015] 項3. 前記一般式 (1) で表されるハロゲン化含フッ素 (シクロ) アルケニル亜鉛化合物がハロゲン化トリフルオロビニル亜鉛化合物であり、前記一般式 (2) で表されるハロゲン化オレフィン化合物がテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンである、項1又は2に記載の製造方法。

[0016] 項4. 前記0価アルカリ金属が、リチウム金属、ナトリウム金属及びカリウム金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[0017] 項5. 前記0価アルカリ金属が、ナトリウム金属である、項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

[0018] 項6. 前記0価アルカリ金属が分散油中に分散している、項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[0019] 項7. 前記工程 (1) が、非プロトン性極性溶媒中で行われる、項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[0020] 項8. 前記非プロトン性極性溶媒が、ラクタム化合物、ジアルキルスルホキシド化合物、テトラアルキル尿素化合物、及びヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒である、項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

[0021] 項 9. 前記非プロトン性極性溶媒がテトラアルキル尿素化合物である、項 1～8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0022] 項 10. 前記工程 (1) において、前記 0 価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化亜鉛化合物のモル比 (ハロゲン化亜鉛化合物 / 0 価アルカリ金属) が 0.1～5 である、項 1～9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0023] 項 11. 前記工程 (1) において、前記 0 価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比 (ハロゲン化オレフィン化合物 / 0 価アルカリ金属) が 0.01～100 である、項 1～10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0024] 項 12. 前記工程 (1) において、前記ハロゲン化亜鉛化合物に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比 (ハロゲン化オレフィン化合物 / ハロゲン化亜鉛化合物) が 0.01～100 である、項 1～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

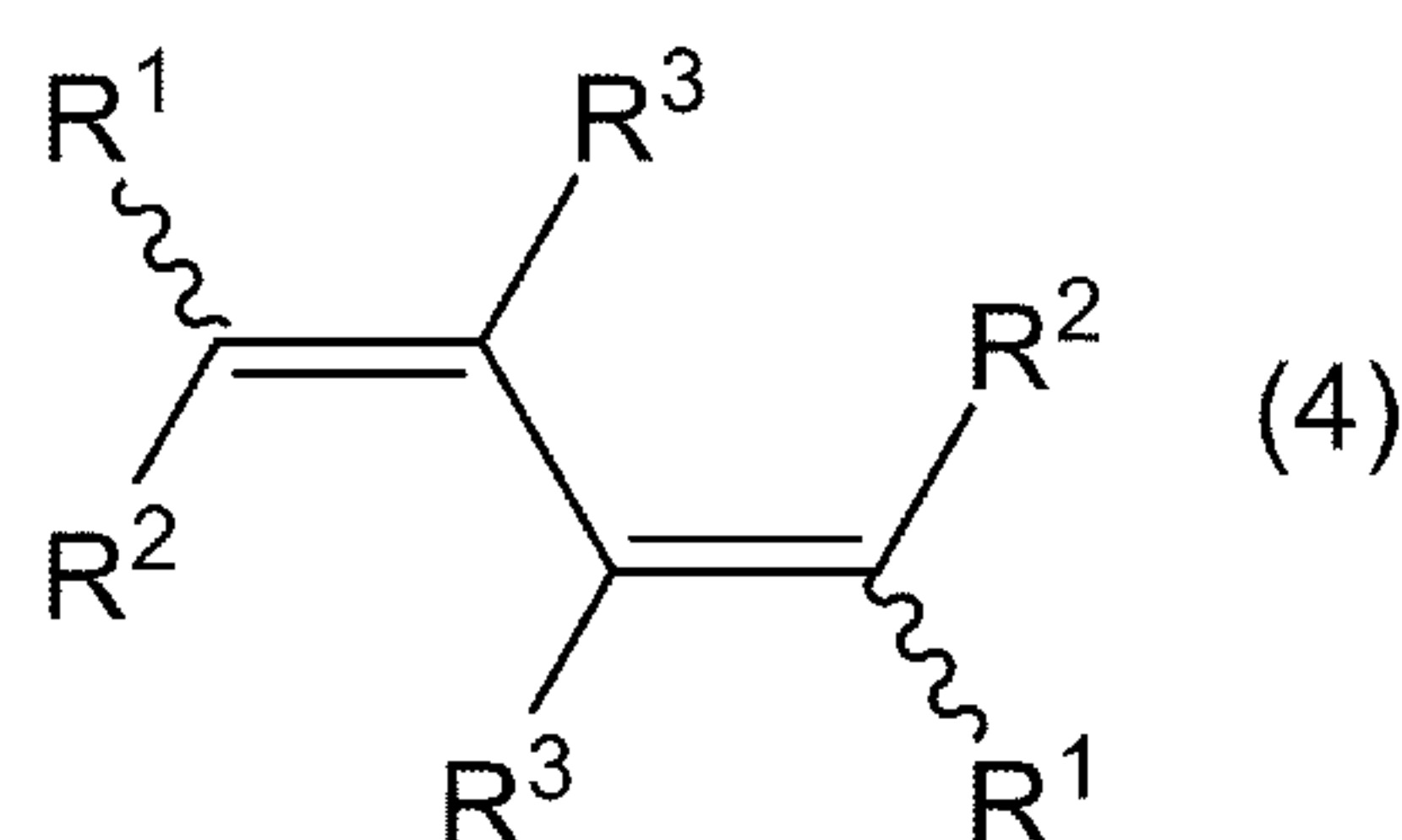
[0025] 項 13. 前記工程 (1) における反応温度が 0～100℃である、項 1～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0026] 項 14. 前記工程 (1) により得られた前記ハロゲン化含フッ素 (シクロ) アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を、金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液と混合し、前記ハロゲン化含フッ素 (シクロ) アルケニル亜鉛化合物を含有する液相と、前記金属ハロゲン化物を含有する固形分とに分離させる工程 (2)

を備える、項 1～13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[0027] 項 15. 一般式 (4) :

[0028] [化3]



[0029] [式中、R¹、R²及びR³は前記に同じである。2個のR¹は同一であり、2

個の R^2 は同一であり、2 個の R^3 は同一である。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E 配置若しくは Z 配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーの製造方法であって、

項 1 ～ 14 のいずれか 1 項の製造方法により得られたハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を二量化する工程（3）

を備える、製造方法。

[0030] 項 16. 前記工程（3）が、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を反応させる工程である、項 15 に記載の製造方法。

[0031] 項 17. 前記工程（3）が、銅又は鉄の塩の存在下で行われる、項 15 又は 16 に記載の製造方法。

発明の効果

[0032] 本開示によれば、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を収率よく得ることができる。

発明を実施するための形態

[0033] 本明細書において、「含有」は、「含む（comprise）」、「実質的にのみからなる（consist essentially of）」、及び「のみからなる（consist of）」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A ～ B」で示す場合、A 以上 B 以下を意味する。

[0034] 本開示において、「収率」とは、反応器に供給される原料化合物のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる目的化合物の合計モル量の割合（モル％）を意味する。

[0035] 本開示において、「0 価アルカリ金属」とは、アルカリ金属の単体を意図しており、アルカリ金属を含む化合物は包含しないものとする。「リチウム金属」、「ナトリウム金属」、「カリウム金属」等も同様である。

[0036] 本開示において、「オレフィン」には、非環状オレフィン及び環状オレフ

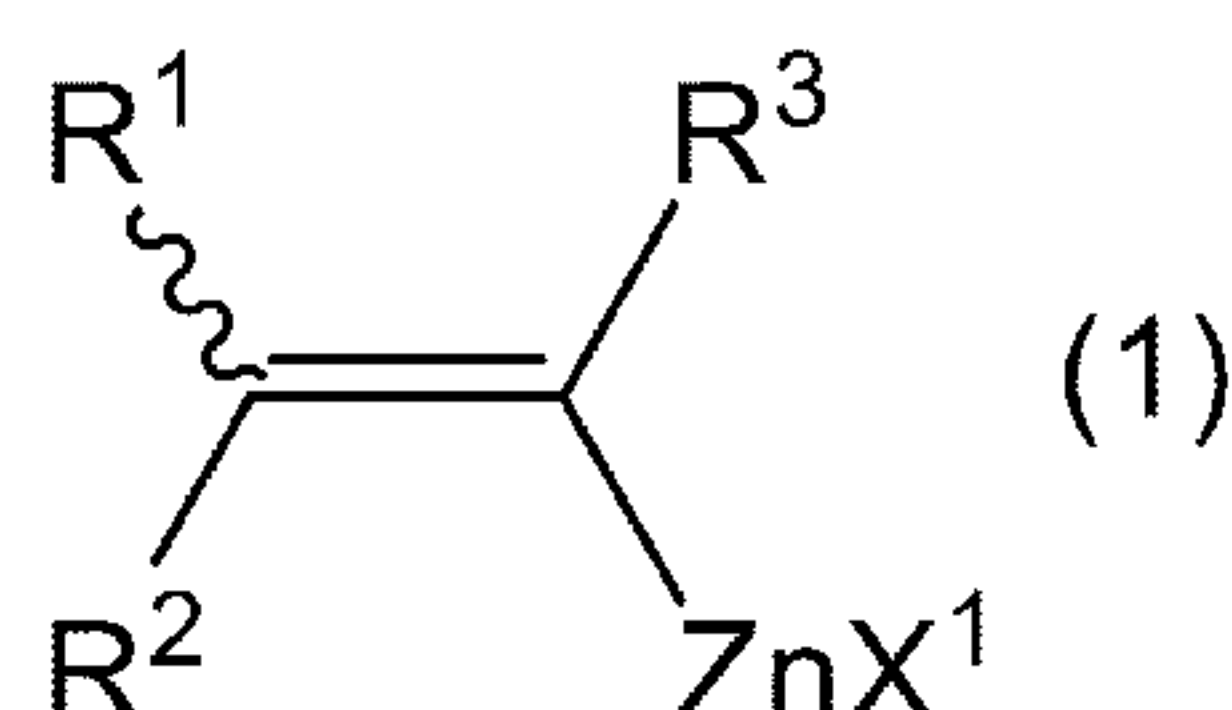
インのいずれも包含する。

[0037] 本開示において、用語「(シクロ) アルケニル」は、アルケニル及び／又はシクロアルケニルを意味する。

[0038] 1. ハロゲン化含フッ素(シクロ) アルケニル亜鉛化合物の製造方法

本開示の製造方法は、一般式(1)：

[0039] [化4]



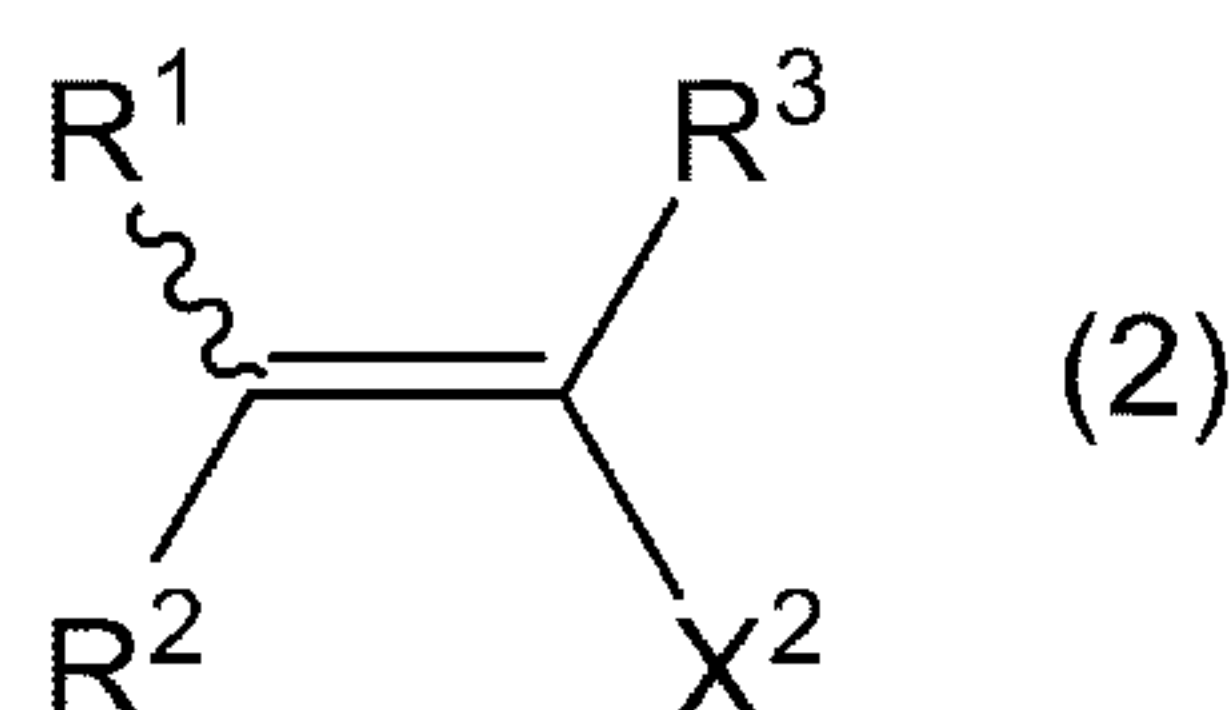
[0040] [式中、X¹はハロゲン原子を示す。R¹はフッ素原子又は1価のパーフルオロ炭化水素基を示す。R²及びR³は同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を示す。或いは、R³とR¹又はR²とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成してもよい。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素(シクロ) アルケニル亜鉛化合物の製造方法であって、

0価アルカリ金属の存在下に、

一般式(2)：

[0041] [化5]



[0042] [式中、R¹、R²及びR³は前記に同じである。X²はハロゲン原子を示す。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化オレフィン化合物と、

一般式（３）：



[式中、 X^1 は前記に同じである。]

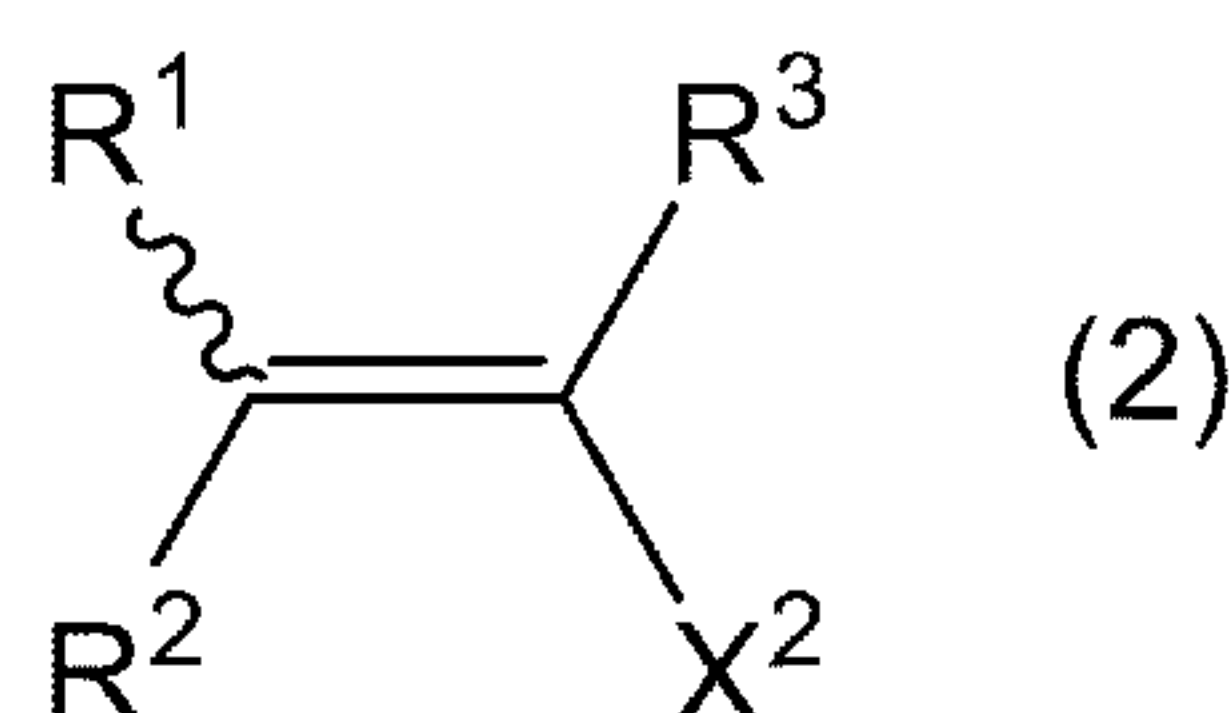
で表されるハロゲン化亜鉛化合物と反応させる工程（１）を備える。

[0043] 本開示によれば、マグネシウム又はその合金の存在下で反応を行う特許文献１と比較しても、収率よくハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を得ることができる。このため、本開示によれば、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を収率よく得ることができる。

[0044] （１－１）ハロゲン化オレフィン化合物

本開示の製造方法において原料化合物としては、一般式（２）：

[0045] [化6]



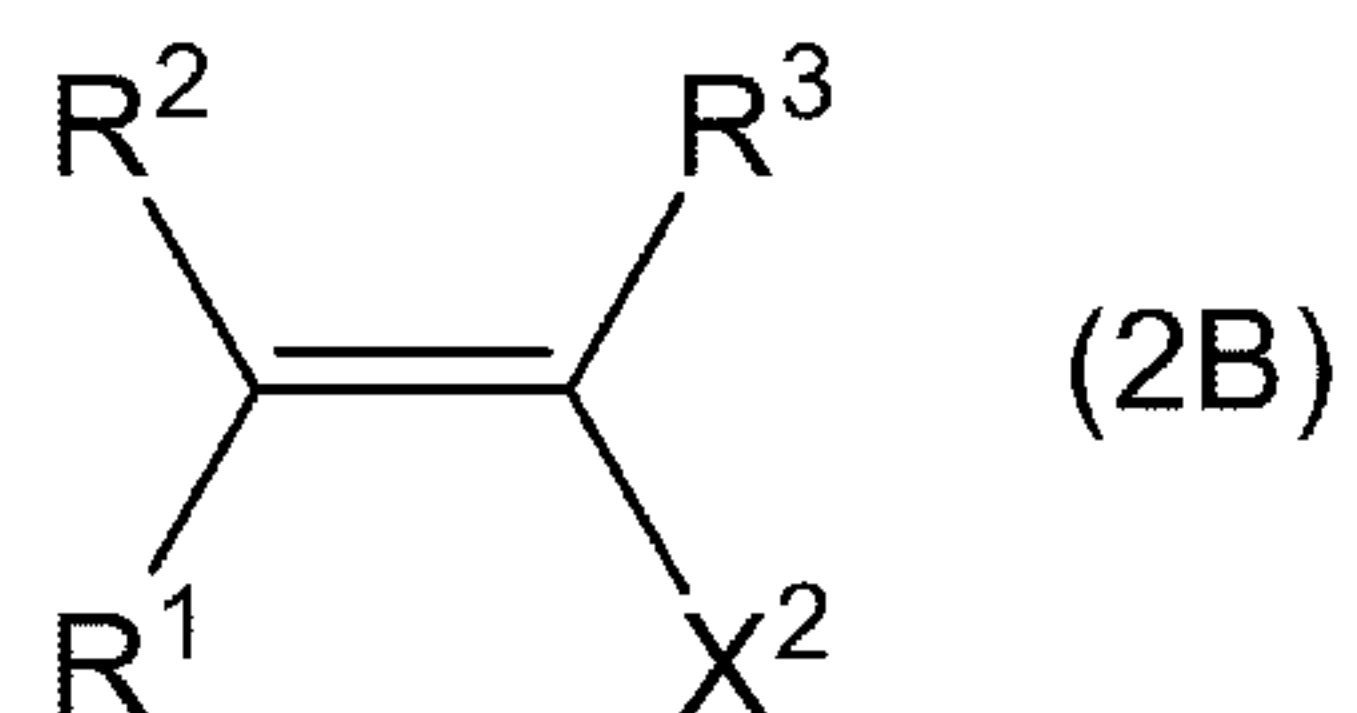
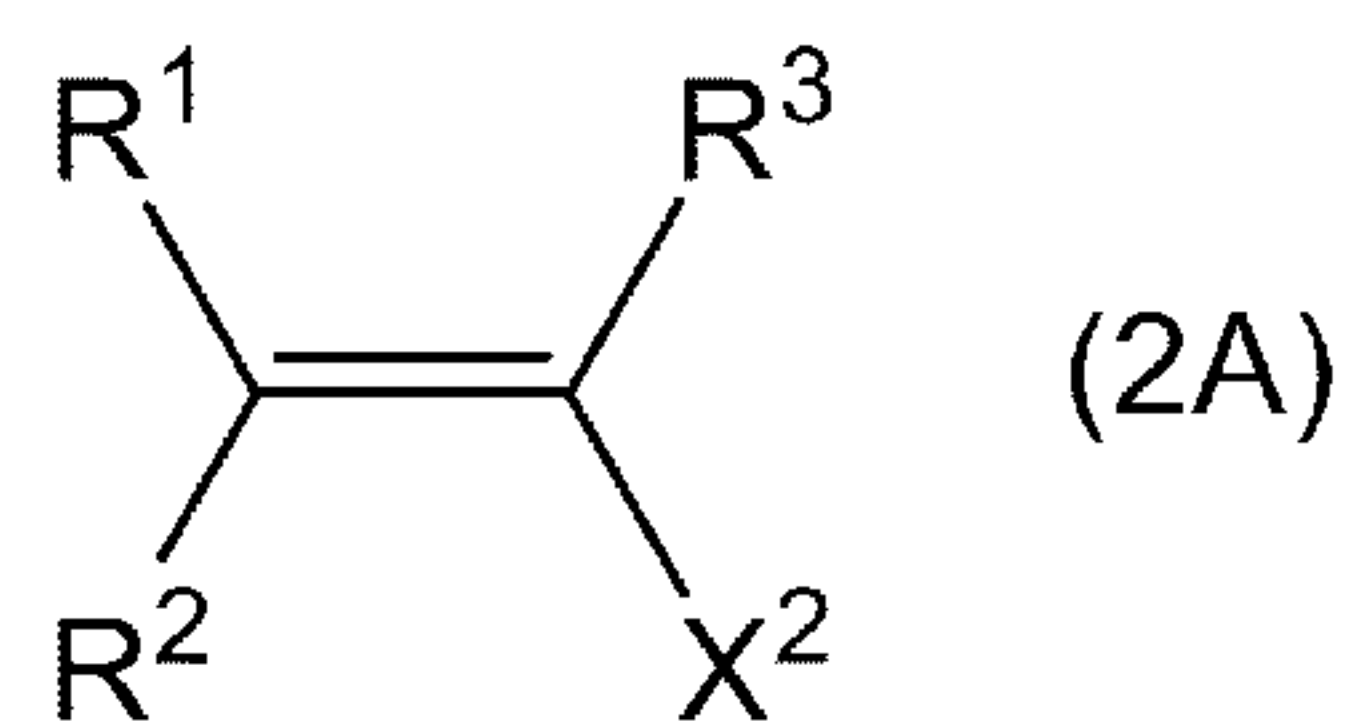
[0046] [式中、 R^1 はフッ素原子又は１価のパーフルオロ炭化水素基を示す。 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を示す。或いは、 R^3 と R^1 又は R^2 とが一緒になって、２価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成してもよい。 X^2 はハロゲン原子を示す。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化オレフィン化合物を使用する。

[0047] 本明細書中、波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。つまり、一般式（２）で表されるハロゲン化オレフィン化合物は、一般式（２A）及び（２B）：

[0048]

[化7]

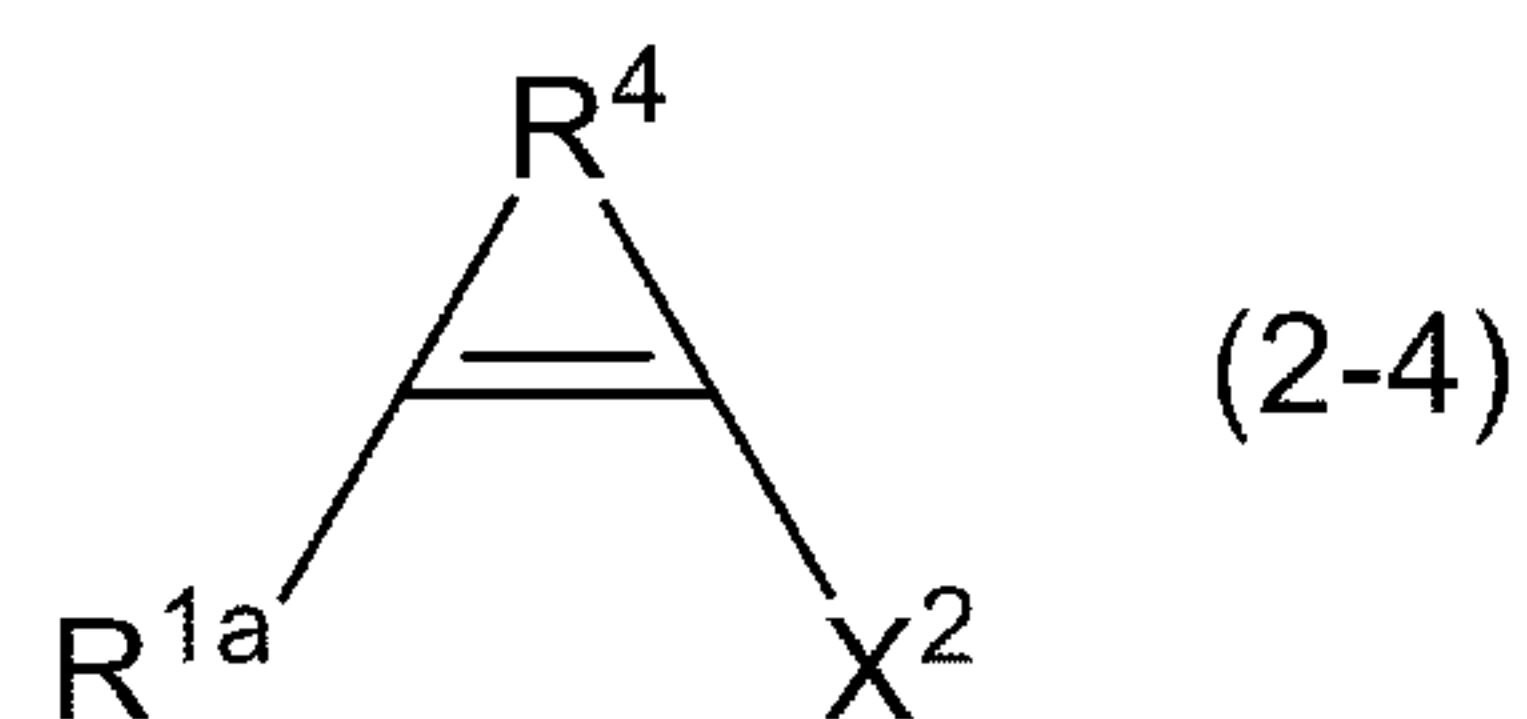
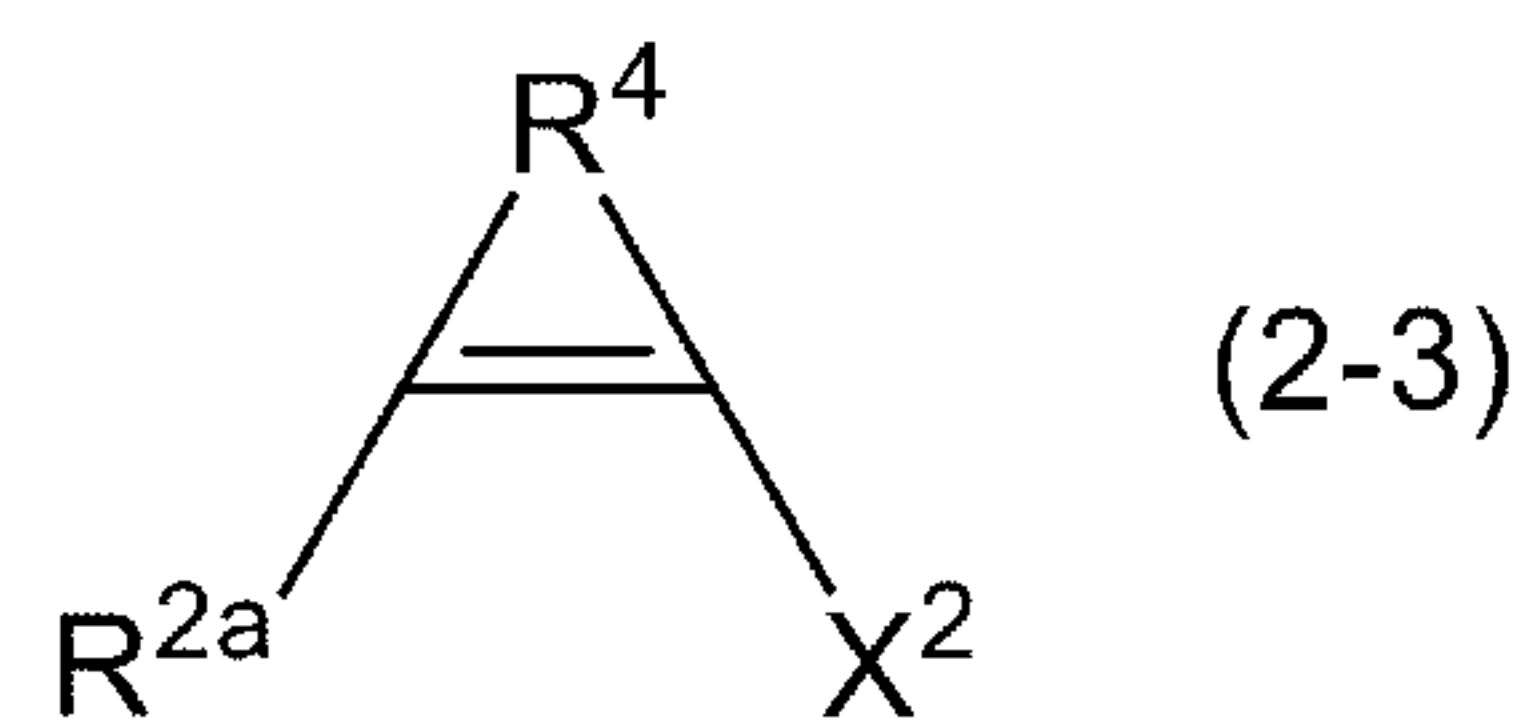
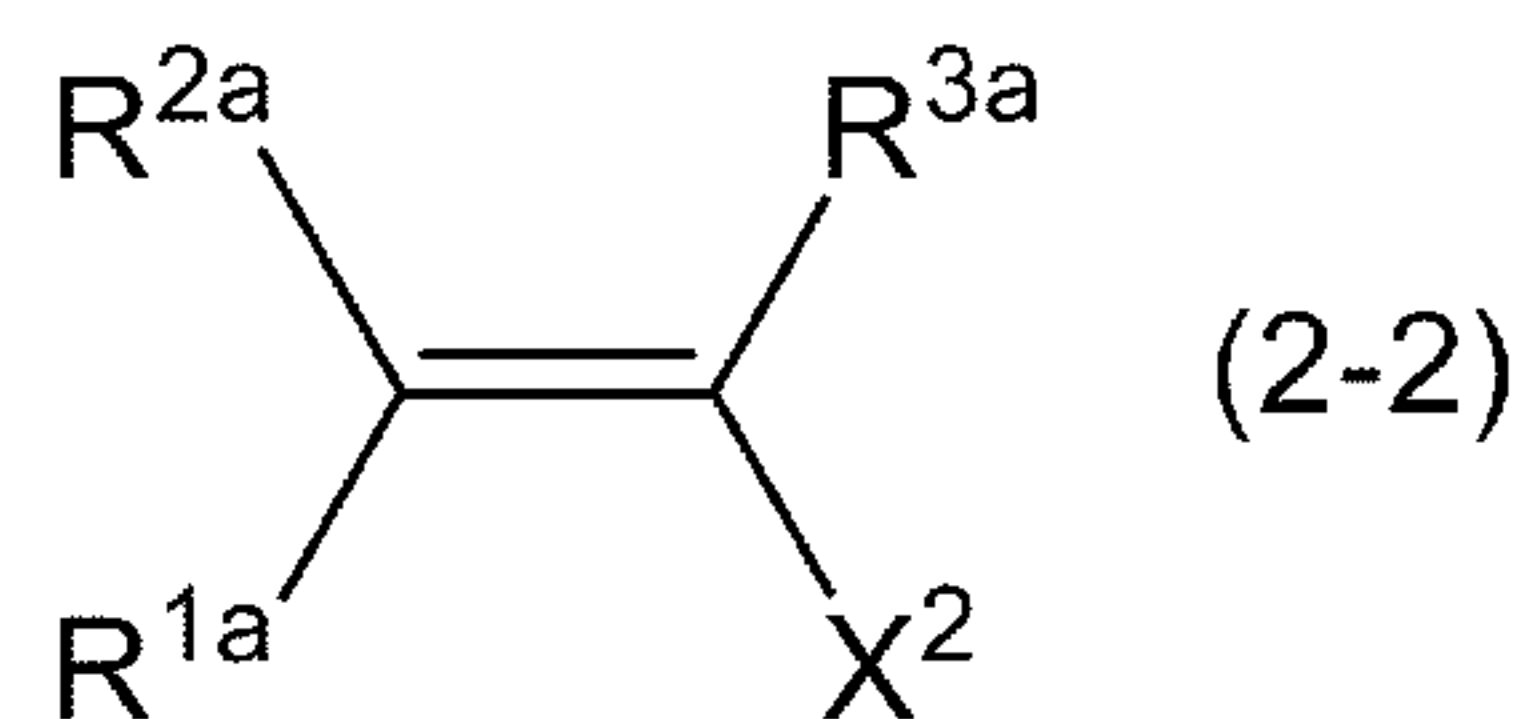
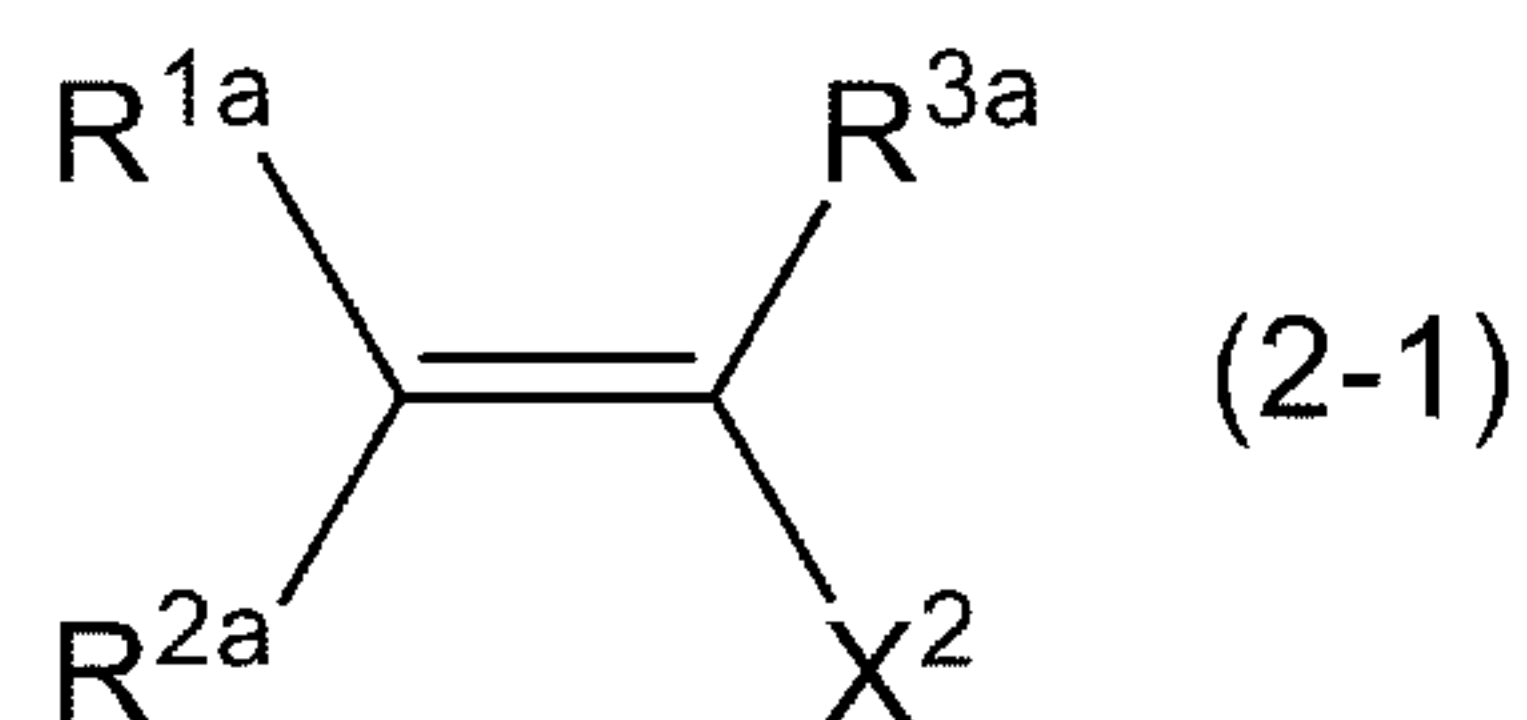


[0049] [式中、R¹、R²、R³及びX²は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化オレフィン化合物をいずれも包含する。

[0050] つまり、原料化合物としては、一般式(2-1)、(2-2)、(2-3)及び(2-4)：

[0051] [化8]



[0052] [式中、X²は前記に同じである。R^{1a}はフッ素原子又はパーフルオロ炭化水素基を示す。R^{2a}及びR^{3a}は同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を

示す。R⁴は2価のパーフルオロ炭化水素鎖を示す。]

で表されるハロゲン化オレフィン化合物をいずれも包含する。

[0053] なお、一般式(2-3)で表される含フッ素オレフィン化合物は、一般式(2)においてR¹とR³とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成している含フッ素オレフィン化合物である。

[0054] また、一般式(2-4)で表される含フッ素オレフィン化合物は、一般式(2)においてR²とR³とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成している含フッ素オレフィン化合物である。

[0055] 2価のパーフルオロ炭化水素鎖としては、例えば、パーフルオロアルキレン基が挙げられる。ここで、接頭語「パーフルオロ」は、通常の意味に用いられ、炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換されていることを意味する。パーフルオロアルキレン基を採用する場合、一般式(2-3)及び(2-4)において、R⁴が、例えば、-(CF₂)_n- (nは1～5の整数を示す)であることが好ましい。

[0056] なお、ハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、R³とR¹又はR²とが一緒になって2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成しないことが好ましい。つまり、一般式(2-1)及び(2-2)で表されるハロゲン化オレフィン化合物が好ましい。

[0057] 一般式(2)等において、R¹で示される1価のパーフルオロ炭化水素基としては、例えば、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基、パーフルオロアルキニル基等が挙げられる。

[0058] パーフルオロ炭化水素基における接頭語「パーフルオロ」は、通常の意味に用いられ、炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換されていることを意味する。

[0059] このため、パーフルオロ炭化水素基としてのパーフルオロ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、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-

ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基等のアルキル基、特に低級（例えば炭素数1～6）アルキル基における炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換された基が挙げられる。

[0060] また、パーフルオロ炭化水素基としてのパーフルオロアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-エチル-1-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基等のアルケニル基、特に低級（例えば炭素数2～6）アルケニル基における炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換された基が挙げられる。

[0061] また、パーフルオロ炭化水素基としてのパーフルオロアルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基等のアルキニル基、特に低級（例えば炭素数2～6）アルキニル基における炭素原子に結合している水素原子の全てがフッ素原子に置換された基が挙げられる。

[0062] なかでも、 R^1 としては、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、フッ素原子、パーフルオロアルキル基及びパーフルオロアルケニル基が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0063] また、 R^2 及び R^3 としては、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる

観点から、フッ素原子が好ましい。

[0064] また、 X^2 はハロゲン原子を示し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。なかでも、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましく、フッ素原子及び塩素原子がより好ましい。

[0065] 上記のようなハロゲン化オレフィン化合物は、公知の化合物であり、公知の方法で製造可能であるか、商業的に入手可能である。また、ハロゲン化オレフィン化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらハロゲン化オレフィン化合物は、その形態に応じた方法で、反応器中に添加することができる。

[0066] なお、フッ素樹脂用汎用モノマーであるテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）等の含フッ素オレフィンをハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の原料化合物として使用することができれば、原料入手の面から特に好ましい。炭素－フッ素結合及び炭素－塩素結合は、他の炭素－ハロゲン結合に比較して不活性であるため、これまでにこの結合を別の基に置換できた例は非常に限られており、TFE又はCTFEを原料としたハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の合成例は非常に少ない。また、ヘキサフルオロプロペンのようなパーフルオロアルケンからのハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の簡便な合成法も非常に少ない。この観点からも、 X^2 としては、フッ素原子及び塩素原子が特に好ましい。

[0067] 以上から、原料化合物としては、テトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）等が特に好ましく、この場合、目的化合物としてハロゲン化トリフルオロビニル亜鉛化合物を得ることができる。

[0068] （1－2）ハロゲン化亜鉛化合物

本開示においては、上記したハロゲン化オレフィン化合物とハロゲン化亜

鉛化合物とを反応させる。

[0069] ハロゲン化亜鉛化合物は、一般式 (3) :



[式中、 X^1 は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化亜鉛化合物である。

[0070] 一般式 (3) において、 X^1 で示されるハロゲン原子は特に制限はなく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。なかでも、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0071] 以上のハロゲン化亜鉛化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0072] 本開示において、ハロゲン化亜鉛化合物の使用量は、特に制限されるわけではないが、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、ハロゲン化亜鉛化合物に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比（ハロゲン化オレフィン化合物／ハロゲン化亜鉛化合物）が0.01～100、特に0.1～10、さらに1～5となるように調整することが好ましい。

[0073] また、本開示において、ハロゲン化亜鉛化合物の使用量は、特に制限されるわけではないが、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、0価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化亜鉛化合物のモル比（ハロゲン化亜鉛化合物／0価アルカリ金属）は0.1～5が好ましく、0.5～2がより好ましい。

[0074] (1-3) 0価アルカリ金属

本開示においては、上記した工程 (1) を、0価アルカリ金属の存在下で行う。

[0075] 0価アルカリ金属としては、特に制限はなく、リチウム金属、ナトリウム

金属、カリウム金属等が挙げられる。なかでも、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、ナトリウム金属及びカリウム金属が好ましく、ナトリウム金属がより好ましい。これらの0価アルカリ金属は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0076] なお、本開示において、0価アルカリ金属としては、0価アルカリ金属をそのまま使用することもできるが、安全性を考慮すると、0価アルカリ金属（具体的には0価アルカリ金属粒子）が分散油中に分散している0価アルカリ金属分散体を使用することが好ましい。

[0077] この0価アルカリ金属分散体の分散油中には、分散油を100質量%として、芳香族成分が3～20質量%含有していることが好ましい。

[0078] 前記分散油には、通常、市販されている鉱物油の中で芳香族成分を上記割合で含有しているものを適宜選択して採用することができる。

[0079] また、芳香族成分の含有割合が異なる二種類以上の油を混合して全体における芳香族成分の含有量が3～20質量%となるように調整して用いることも可能である。

[0080] また、前記分散油には、0価アルカリ金属の分散性を向上すべくオレイン酸、トリオレイン酸ソルビタン、アamani油等を含有させることが好ましく、その含有量は、0.005質量%以上が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

[0081] 要すれば、オレイン酸、トリオレイン酸ソルビタン、アamani油の内の二種類以上を分散油中に含有させることもでき、その場合においても、その合計含有量は、0.005～0.5質量%が好ましい。

[0082] 前記分散油中の芳香族成分の含有量は、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、5～15質量%が好ましく、10～15質量%がより好ましい。

[0083] なお、この芳香族成分の含有量については、ASTM D 3238に基

づいて測定する。

[0084] また、0価アルカリ金属分散体における前記分散油と前記0価アルカリ金属粒子との割合については特に限定されず、用途等に応じて適宜選択可能である。なかでも、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、0価アルカリ金属分散体の総量を100質量%として、前記0価アルカリ金属粒子を1～50質量%含むことが好ましく、10～25質量%含むことがより好ましい。

[0085] また、前記0価アルカリ金属粒子については、通常、平均粒子径10 μ m以下のものを用いることができ、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、前記0価アルカリ金属粒子は、平均粒子径0.01～5 μ mのものを用いることが好ましい。なお、この0価アルカリ金属粒子の平均粒子径については、顕微鏡観察により測定する。

[0086] このような0価アルカリ金属分散体は、公知又は市販品を用いることができ、特開2009-102678号公報に記載の方法にしたがって製造することも可能である。

[0087] 本開示において、0価アルカリ金属の使用量は、特に制限されるわけではないが、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、0価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比（ハロゲン化オレフィン化合物／0価アルカリ金属）が0.01～100、特に0.5～20、特に3～7となるように調整することが好ましい。なお、0価アルカリ金属分散体を使用する場合は、0価アルカリ金属分散体中に存在する0価アルカリ金属が上記範囲となるように調整することが好ましい。

[0088] （1-4）溶媒

上記した工程（1）は、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点

から、溶媒存在下で液相反応とすることが好ましい。

[0089] 0価アルカリ金属の存在形態として0価アルカリ金属分散体を使用する場合は、別途溶媒を使用しないこともできるし、別途溶媒を使用することもできる。また、0価アルカリ金属の存在形態として0価アルカリ金属分散体以外の形態を採用する場合は、別途溶媒を使用することが好ましい。

[0090] このような溶媒は、特に制限はないが、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができるとともに、0価アルカリ金属を扱ううえでの安全性を考慮し、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

[0091] 当該「非プロトン性極性溶媒」としては、例えば、N-メチルピロリドン等のラクタム化合物；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のジアルキルスルホキシド化合物；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、ジメチルプロピレン尿素（DMU）、テトラメチル尿素（TMU）等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸アミド（HMPA）等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。なかでも、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができるとともに、0価アルカリ金属を扱ううえでの安全性を考慮し、テトラアルキル尿素化合物が好ましく、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）がより好ましい。なお、これらの溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0092] 上記した溶媒の使用量は特に制限されるわけではないが、過剰量とすることができる。

[0093] （1-5）反応温度

本開示における工程（1）の反応温度は、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、通常0～100℃が好ましく、10～70℃がより好ましく、20～60℃がさらに好ましい。つまり、工程（1）は、温和な条件下でも進行させることができる。

[0094] (1-6) 反応時間

本開示における工程(1)の反応時間は、反応が十分に進行する時間とすることができ、具体的には、容器の蓋を閉めた後に圧力変動がなくなるまで反応を進行させることができる。通常、6～48時間、特に12～36時間とすることができる。

[0095] (1-7) 反応圧力

本開示における工程(1)の反応圧力としては特に制限はなく、反応開始時において、原料化合物であるハロゲン化オレフィン化合物を0.95～10MPa充填することが好ましく、0～5MPa充填することがより好ましい。なお、本開示において、圧力については特に表記が無い場合はゲージ圧とする。

[0096] 本開示における工程(1)の反応において、反応器としては、上記温度及び圧力に耐え得るものであれば、形状及び構造は特に限定されない。反応器としては、例えば、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等が挙げられる。反応器の材質としては、例えば、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等が挙げられる。

[0097] (1-8) 反応の例示

工程(1)は、反応器に原料化合物(ハロゲン化オレフィン化合物)、ハロゲン化亜鉛化合物及び0価アルカリ金属を充填した液相反応(バッチ式反応)により行うことができる。

[0098] 反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、ハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物を得ることができる。

[0099] (1-9) 工程(2)

本開示においては、上記した工程(1)によりハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物が得られるが、液相及び気相のいずれの形態で得ることもできる。なかでも、後述のように、得られたハロゲン化含フッ素(シクロ)アルケニル亜鉛化合物を用いて二量化反応を施す場合は、液相の形態が好ましい。具体的には、上記の0価アルカリ金属として0価アルカリ金

属分散体を使用する場合や、上記の溶媒を使用して液相反応とする場合は、生成物として、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を得ることができる。

[0100] この場合、工程（１）により得られた前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を、金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液と混合し、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相と、前記金属ハロゲン化物を含有する固形分とに分離させる工程（２）を施すことが好ましい。

[0101] この工程（２）は、常法にしたがって行うことができ、具体的には、特開 2016-128415 号公報にしたがって行うことができる。

[0102] 工程（２）により、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物から不純物、特に金属ハロゲン化物を除去することができる。この金属ハロゲン化物の金属源は、主に、工程（１）の反応系に含まれる 0 価アルカリ金属及び亜鉛であり得る。また、ハロゲン源は、主に、一般式（２）で表されるハロゲン化オレフィン化合物中のハロゲン（ X^2 ）、及び一般式（３）で表されるハロゲン化亜鉛化合物中のハロゲン（ X^1 ）であり得る。つまり、この不純物としての金属ハロゲン化物は、工程（１）の反応で生成する副生成物であり得る。

[0103] 具体例を挙げて説明すると、0 価アルカリ金属源がナトリウムであり、ハロゲン源が塩素である場合、工程（２）により、塩化ナトリウム、塩化亜鉛等が不純物として除去され得る。この結果、特に限定されないが、金属ハロゲン化物の濃度を 10 モル％以下とすることができる。

[0104] 工程（２）において使用できる貧溶媒としては、特に限定されないが、工程（１）で使用する溶媒（0 価アルカリ金属分散体を使用される溶媒や、工程（１）において反応溶媒として使用される非プロトン性極性溶媒等）から金属ハロゲン化物を析出させることのできる貧溶媒が好ましい。特に限定されないが、工程（１）で使用する溶媒の比誘電率と比較してより低い誘電率を有するものが好ましく用いられ得る。上記貧溶媒としては、室温における

比誘電率は40以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。

[0105] 上記貧溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エーテル化合物、芳香族炭化水素化合物、ケトン化合物、エステル化合物等が挙げられる。エーテルとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジノルマルプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、アニソール等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられる。これらのなかでも、エーテルが好ましい。

[0106] 上記貧溶媒としては、特に限定されないが、非プロトン性極性溶媒の分配係数が小さい方がさらに好ましい。非プロトン性極性溶媒の分配係数は非プロトン性極性溶媒が水と溶媒の二相に溶解したときの平衡溶解度比を実測した値に基づき求められ、具体的には次の式：

非プロトン性極性溶媒の分配係数＝溶媒層中の非プロトン性極性溶媒の濃度／水層中の非プロトン性極性溶媒の濃度

により算出される。上記貧溶媒としては、非プロトン性極性溶媒の分配係数は3以下が好ましく、1以下がより好ましく、0.2以下がさらに好ましい。

[0107] 貧溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、貧溶媒を、それ以外の溶媒と組合せて用いることもできる。この場合、金属ハロゲン化物を析出させることのできる範囲内で両者を組合せることができる。特に限定されないが、金属ハロゲン化物を析出させることのできる限りにおいて、例えば、溶媒の総量に対して50質量%以上貧溶媒が含まれるように組合せることができる。

[0108] 工程（2）における、金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液の使用量は、特に限定されないが、通常、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化

合物を含有する液相と同量程度とすることができる。特に限定されないが、例えば、該液相に対して、容量比で0.1～50、好ましくは0.5～10、より好ましくは1～3倍とすることができる。

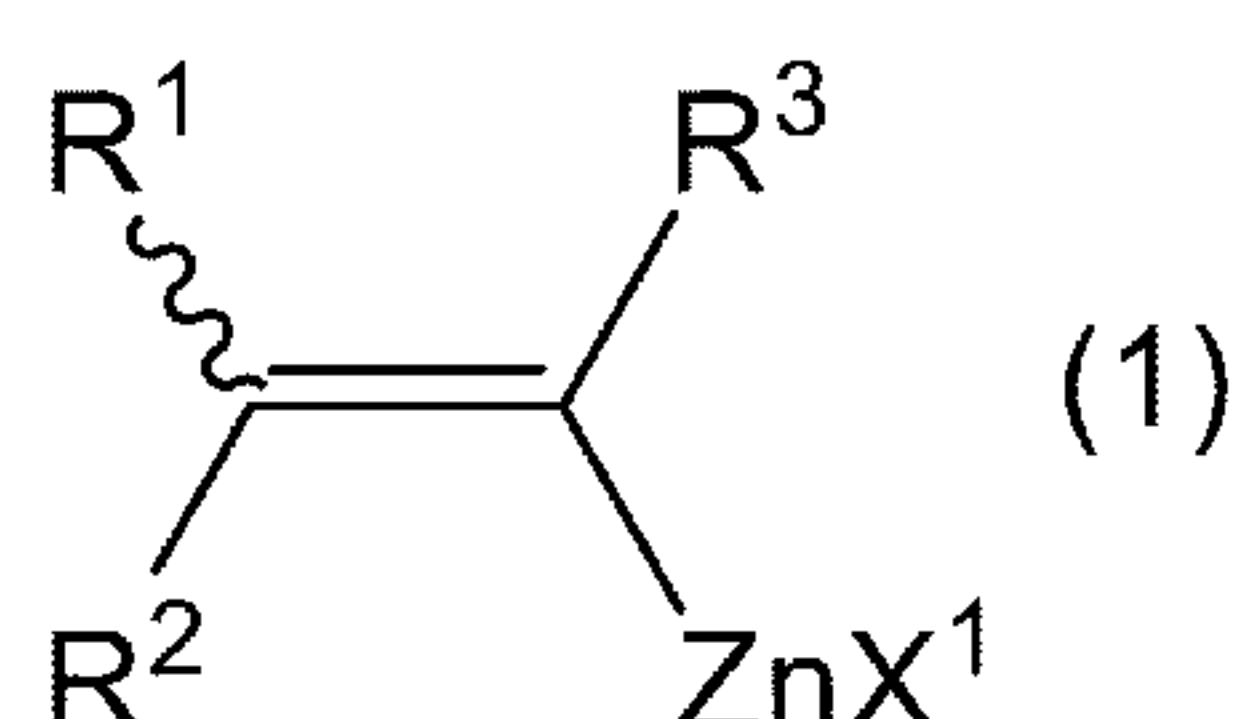
[0109] 特に限定されないが、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相と金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液を混合する条件としては、室温で、1分～72時間、好ましくは5分～24時間、より好ましくは10分～12時間程度、攪拌する等の条件が挙げられる。

[0110] 特に限定されないが、必要に応じて、金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液を用いて分離を行う前及び／又は後（特に後）に、ろ過を行って不純物を除去することもできる。ろ過の方法は、特に限定されないが、例えば、セライト濾過、デカンテーション、ろ過、加圧ろ過、及び遠心ろ過等が挙げられる。この場合、特に限定されないが、加えられた金属及び金属ハロゲン化物の合計質量の40%以上を除去することが好ましく、60%以上を除去することがより好ましく、70%以上を除去することがさらに好ましい。

[0111] (1-10) 目的化合物

このようにして得られたハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物は、一般式（1）：

[0112] [化9]



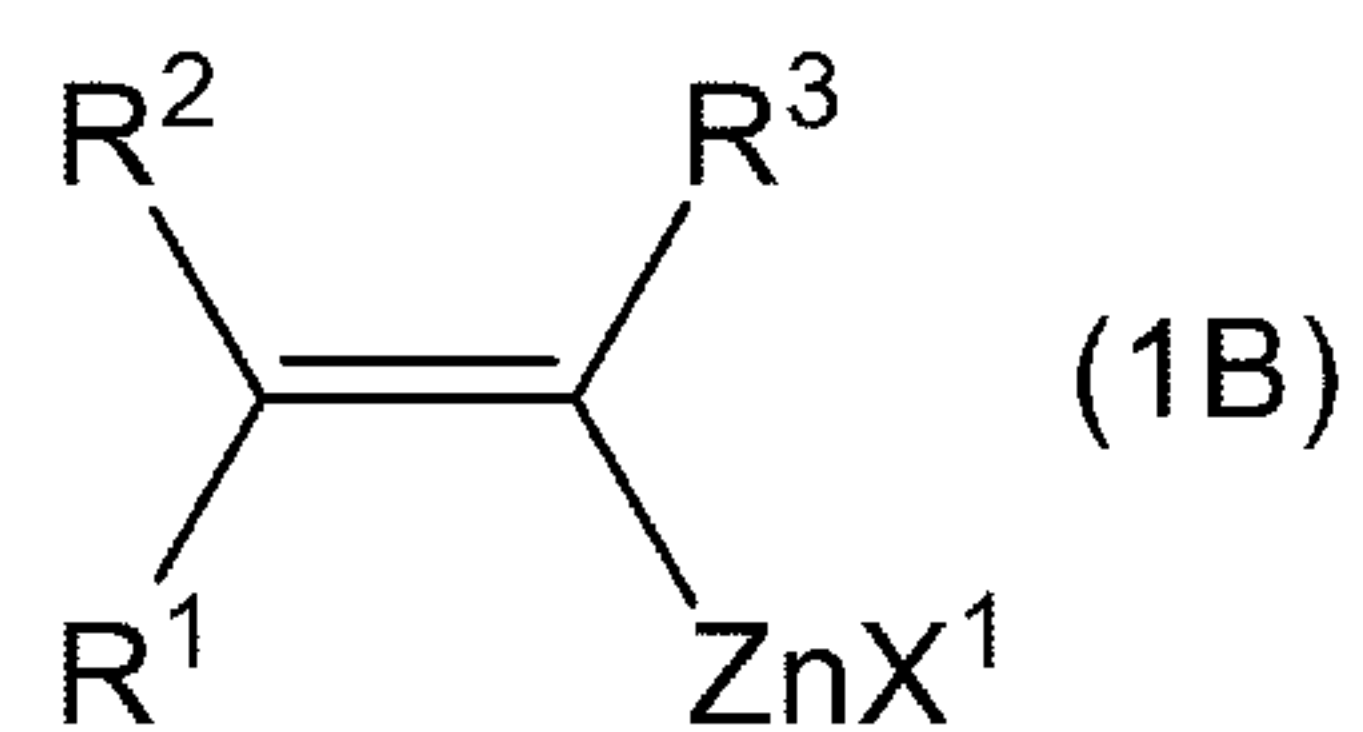
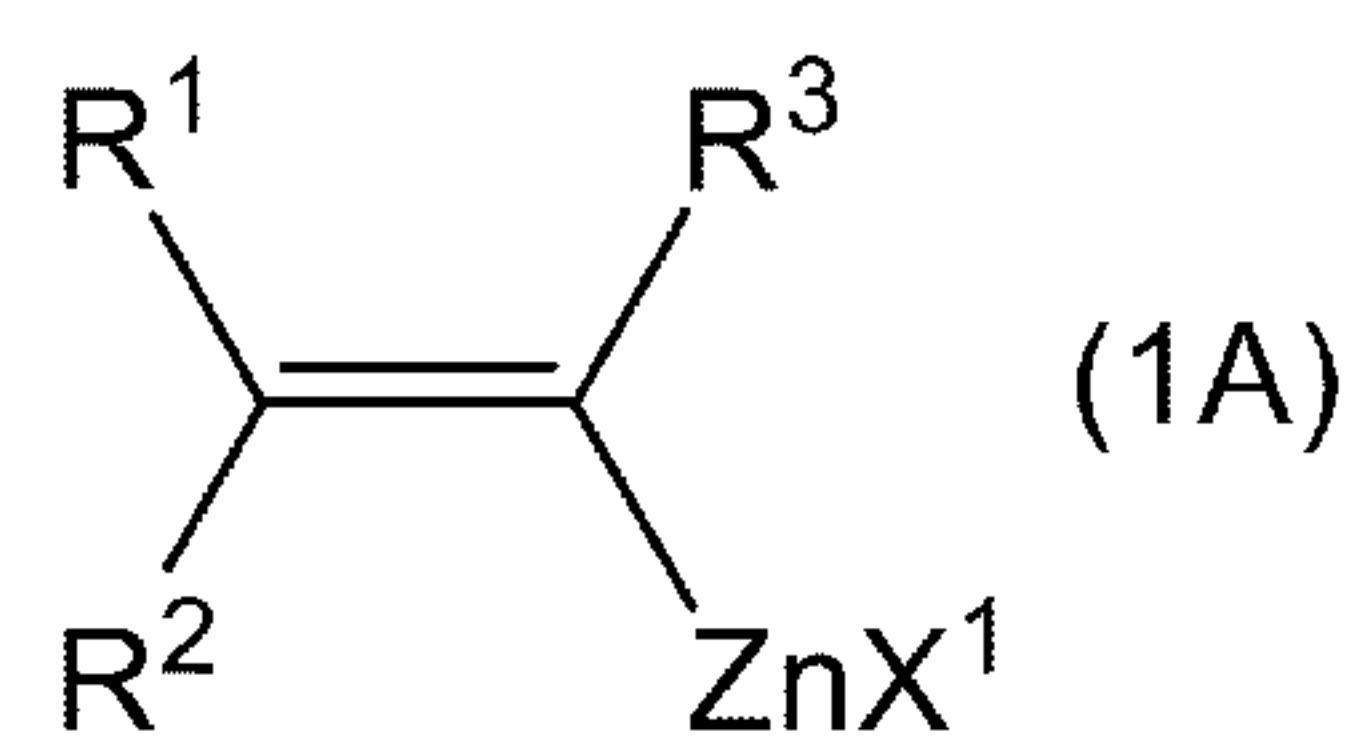
[0113] [式中、 X^1 、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記に同じである。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物である。

[0114] 上記した一般式（2）と同様に、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物についても、一般式（1A）及び（1B）：

[0115]

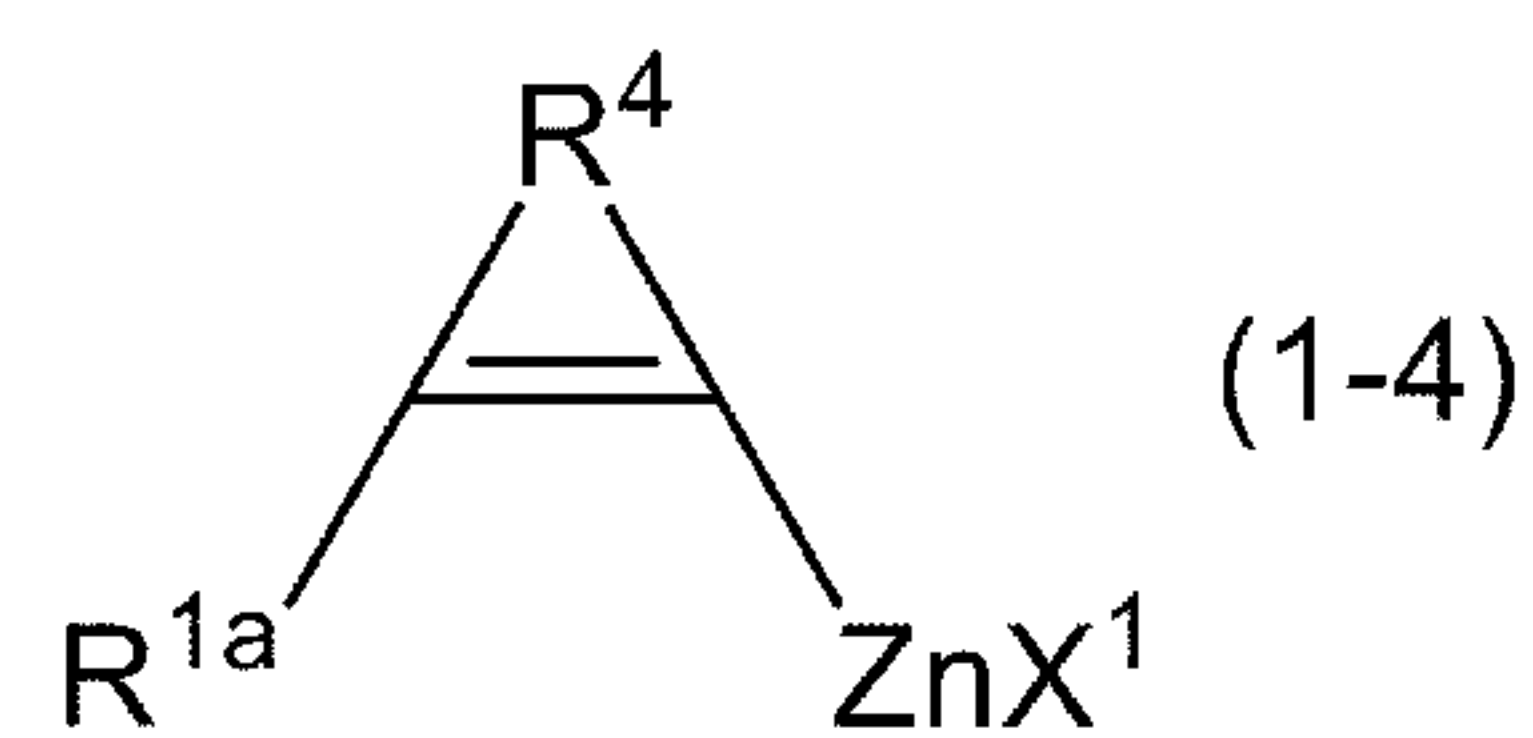
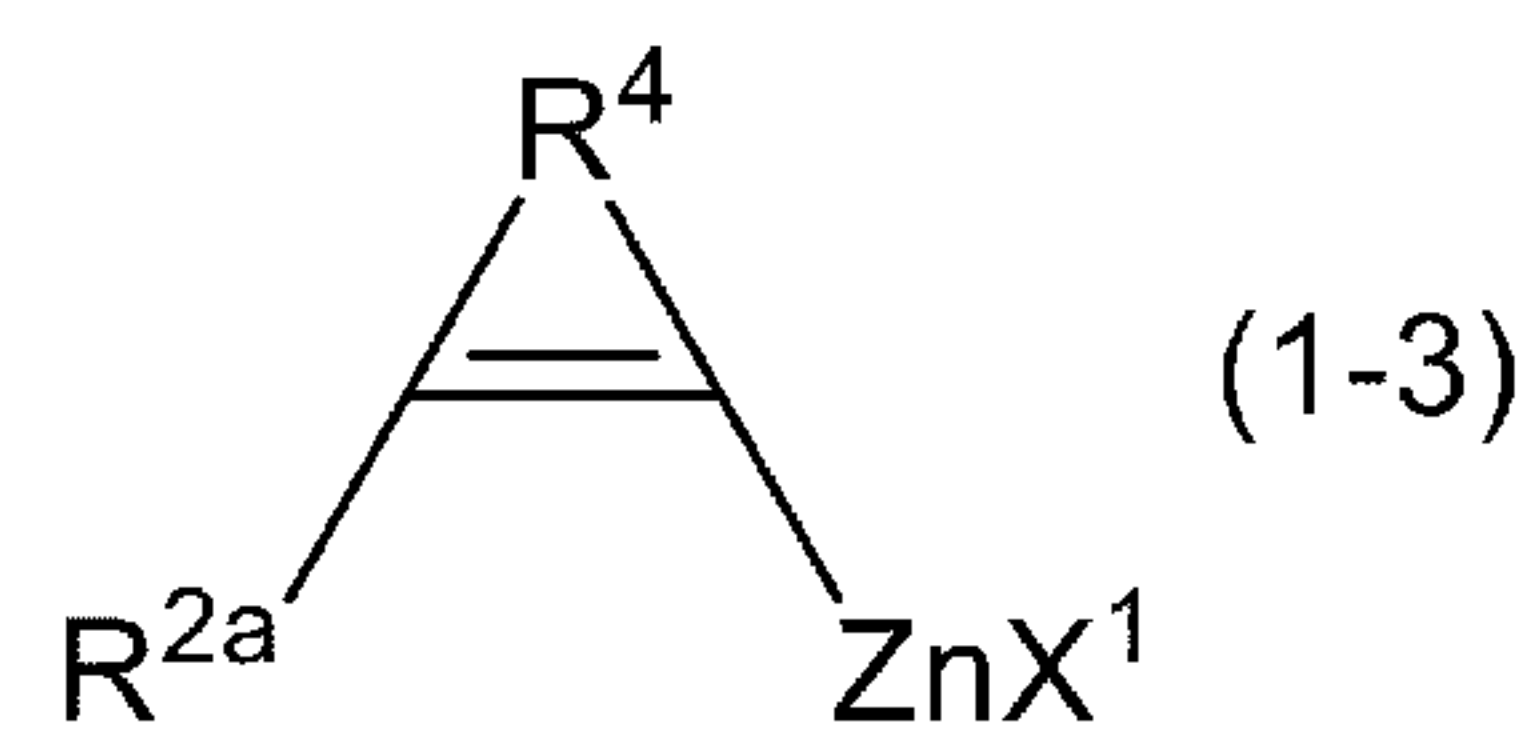
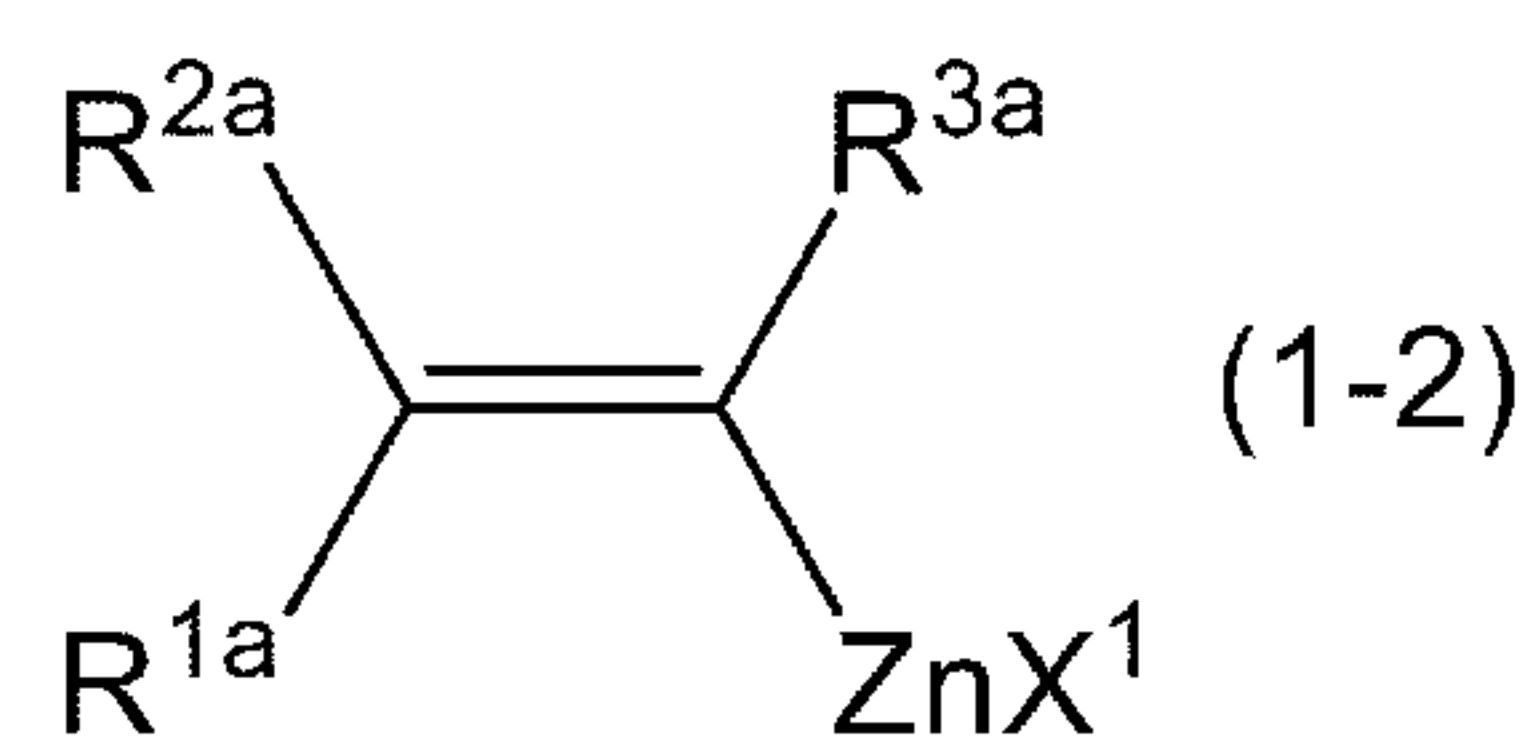
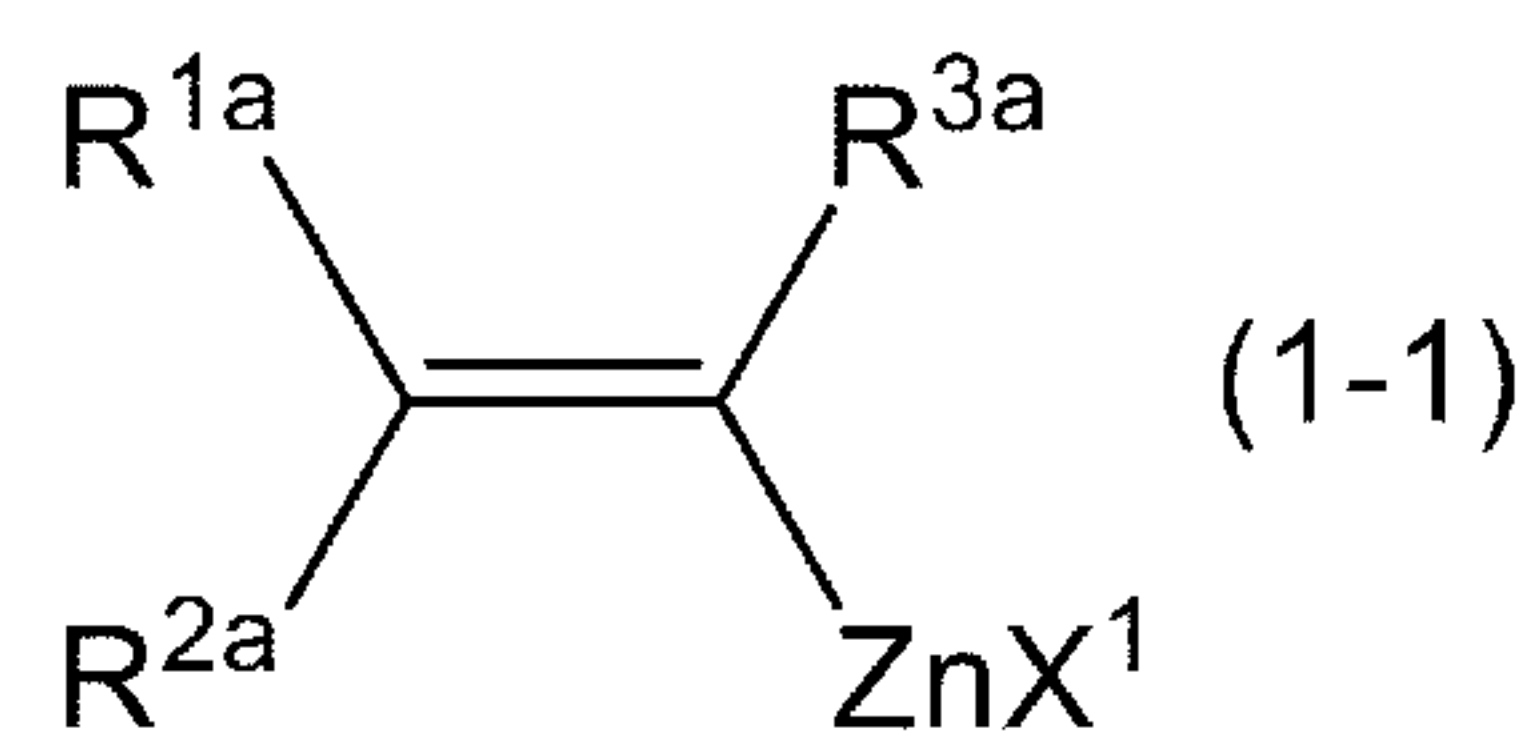
[化10]

[0116] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X^1 は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をいずれも包含する。

[0117] つまり、得られる目的化合物は、一般式（1-1）、（1-2）、（1-3）及び（1-4）：

[0118] [化11]

[0119] [式中、 X^1 、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^4 は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をいずれも包含する。

[0120] なお、一般式（1-3）で表される含フッ素オレフィン化合物は、一般式（1）において R^1 と R^3 とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成しているハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物である。

[0121] また、一般式（1-4）で表される含フッ素オレフィン化合物は、一般式（1）において R^2 と R^3 とが一緒になって、2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成しているハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物である。

[0122] なお、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物をより安価及びより簡便に、且つさらに収率よく得ることができる観点から、 R^3 と R^1 又は R^2 とが一緒になって2価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成しないことが好ましい。つまり、一般式（1-1）及び（1-2）で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物が好ましい。

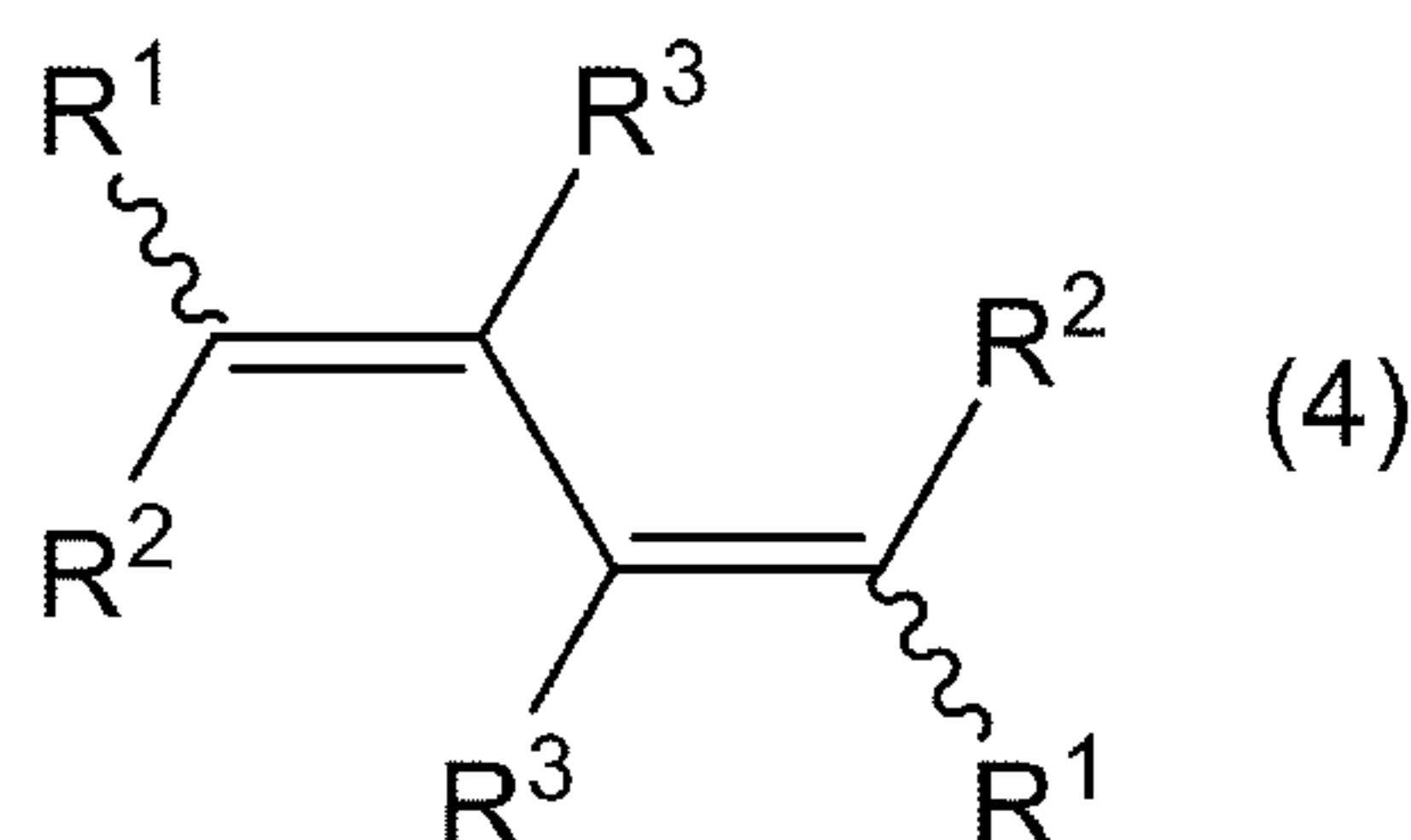
[0123] 上記のとおり、原料化合物であるハロゲン化オレフィン化合物は、テトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）等が特に好ましい。この場合、得られる目的化合物は、一般式（1）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれもフッ素原子となり、ハロゲン化トリフルオロビニル亜鉛化合物を得ることができる。

[0124] 以上のようなハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物は、燃料電池用イオン交換膜、自動車用又は航空機用等のシール材又は燃料ホース、光ファイバー等の光学電子部品、塗料用又は防汚用途等のコーティング材等の様々な用途に用いられる含フッ素高分子の原料モノマーや、酵素阻害作用を有する農薬として有用なフッ素化合物を合成するための中間体として有用である。

[0125] 2. ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーの製造方法

本開示のハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーの製造方法は、一般式（4）：

[0126] [化12]



[0127] [式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記に同じである。2個の R^1 は同一であり、2個の R^2 は同一であり、2個の R^3 は同一である。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、E配置若しくはZ配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーの製造方法であって、

前記した製造方法により得られたハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を二量化する工程（3）

を備える。

[0128] 上記した工程（1）において、ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を得られる場合は、当該液相を反応させる工程とすることが好ましい。なお、上記した工程（1）において、得られるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の純度が十分に高い場合は、工程（2）を施さずに工程（3）を施してもよいし、工程（2）を施した後に工程（3）を施すこともできる。

[0129] この工程（3）は、常法にしたがって行うことができ、具体的には、特開2016-128415号公報にしたがって行うことができる。

[0130] 工程（3）では、具体的には、例えば、工程（1）又は工程（2）で得られた液相を、適度な温度条件下に攪拌して目的物であるカップリング生成物、すなわちハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーを得ることができる。

[0131] 工程（3）の反応は、付加脱離反応によるカップリング反応であってもよく、この場合、カップリング反応を促進する目的で、銅又は鉄の塩の存在下

で行うこともできる。これにより、反応の効率を高めて収率を向上させることができるほか、パラジウム触媒のような高価な触媒を使用する必要がないため、コスト面でも有利となる。

[0132] 銅又は鉄の塩は付加脱離反応によるカップリング反応のために用いられるものであるため、これらの金属塩が、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の当量と、前記ハロゲン化亜鉛化合物の2倍当量との合計当量以上存在する条件で反応を行うことが好ましい。銅又は鉄の塩の使用量は、特に制限されるわけではないが、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物のモル数と、前記ハロゲン化亜鉛化合物のモル数を2倍したものとの合計モル数に対して、通常、0.5～3モル程度、好ましくは1～2モル程度とすることができる。

[0133] 銅又は鉄の塩としては、反応溶液に溶解しやすいものが好ましく用いられる。銅又は鉄の塩は、反応溶液に応じて適宜選択することができる。

[0134] 銅又は鉄の塩としては、特に限定されないが、例えば、三価の鉄化合物、二価の銅化合物等が挙げられる。特に、銅の塩が好ましい。

[0135] 銅又は鉄の塩としては、金属錯体（金属錯塩）も使用できる。例えば、ハロゲン塩、酢酸塩、アセチルアセトン錯体等が挙げられる。なかでも、ハロゲン塩、酢酸塩、アセチルアセトン錯体等が、収率の点で、当該「金属塩」としては好ましい。ハロゲン塩としては、臭素塩又は塩素塩が好ましく、特に塩素塩が好ましい。

[0136] 工程（3）の反応は、特に限定されないが、各種触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、特に限定されないが、例えば、遷移金属錯体触媒等が使用できる。

[0137] 遷移金属錯体触媒を使用すると、酸化的付加反応、金属交換反応及び還元脱離反応が相次いで起こることにより、目的化合物が得られ得る。遷移金属としては、特に限定されないが、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、コバルト等を使用できる。遷移金属としては、特に、パラジウム又はニッケルが好ましい。

- [0138] 遷移金属錯体触媒としては、特に限定されないが、例えば、0価遷移金属錯体、11価遷移金属錯体から反応中に発生した0価遷移金属錯体、又はこれらとケトン、ジケトン、ホスフィン、ジアミン及びビピリジルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物（配合子）を混合して得られうる錯体等が挙げられる。
- [0139] 工程（3）の反応の反応温度は、通常、 $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることができる。室温以上で反応させる場合は、上記範囲内においてさらに下限を 40°C 、 60°C 又は 80°C 等とすることができる。
- [0140] 工程（3）の反応の反応時間は、通常、0.5分間～24時間、好ましくは5分～6時間の範囲内とすることができる。
- [0141] 工程（3）の反応は、好ましくは、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。
- [0142] 工程（3）によりハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーを合成した場合、不純物であるハロゲン化亜鉛化合物の含有量が、5000ppm以下にまで低減することができる。
- [0143] 工程（3）によって得られるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーは、所望により、溶媒抽出、クロマトグラフィー、蒸留等の公知の精製方法によって単離精製することができる。
- [0144] このようにして得られるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーは、燃料電池用イオン交換膜、自動車用又は航空機用等のシール材又は燃料ホース、光ファイバー等の光学電子部品、塗料用又は防汚用途等のコーティング材等の様々な用途に用いられる含フッ素高分子の原料モノマーや、酵素阻害作用を有する農薬として有用である。
- [0145] 以上、本開示の実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

- [0146] 以下に実施例を示し、本開示の特徴を明確にする。本開示はこれら実施例

に限定されるものではない。

[0147] 実施例 1

反応容器である 50 cm³ ガラス製オートクレーブに、ナトリウムディスパージョン（金属ナトリウム分散体；ナトリウム含有量 25 質量%；ナトリウム換算で 2.0 mmol）及び塩化亜鉛（4.0 mmol）を仕込んだ。さらに、反応容器に、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）を 10 cm³ 加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、反応容器にテトラフルオロエチレン（TFE）を 0.5 MPa（10 mmol）まで充填し、60℃で 24 時間攪拌した。反応容器の液相部をサンプリングし、内部標準を用いた¹⁹F-NMR にて、塩化トリフルオロビニル亜鉛が 70% の収率で生成していることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0148] 実施例 2

原料化合物として、テトラフルオロエチレン（TFE）の代わりにクロロトリフルオロエチレン（CTFE）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に反応を進行させた。反応管の液相部をサンプリングし、内部標準を用いた¹⁹F-NMR にて、塩化トリフルオロビニル亜鉛が 99% の収率で生成していることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0149] 実施例 3

原料化合物として塩化亜鉛の使用量を 4.0 mmol から 1.0 mmol に変更したこと以外は実施例 1 と同様に反応させた。反応容器の液相部をサンプリングして内部標準を用いた¹⁹F-NMR にて塩化トリフルオロビニル亜鉛が 99% 以上の収率で生成していることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0150] 実施例 4

原料化合物として塩化亜鉛の使用量を 4.0 mmol から 2.0 mmol に変更したこと以外は実施例 1 と同様に反応させた。反応容器の液相部をサンプリングして内部標準を用いた¹⁹F-NMR にて塩化トリフルオロビニル亜鉛が 99% 以上の収率で生成していることを確認した結果を表 1 に示す。

[0151] 比較例 1

金属種として、ナトリウムディスパーションの代わりにマグネシウム粉末（2.0 mmol）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に反応を進行させた。反応容器の液相部をサンプリングし、内部標準を用いた ^{19}F -NMRにて、塩化トリフルオロビニル亜鉛が58%の収率で生成していることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0152] 比較例 2

金属種として、ナトリウムディスパーションの代わりにマグネシウム粉末（2.0 mmol）を用い、原料化合物として、テトラフルオロエチレン（TFE）の代わりにクロロトリフルオロエチレン（CTFE）を用いたこと以外は実施例 1 と同様に反応を進行させた。反応容器の液相部をサンプリングし、内部標準を用いた ^{19}F -NMRにて、塩化トリフルオロビニル亜鉛が55%の収率で生成していることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0153]

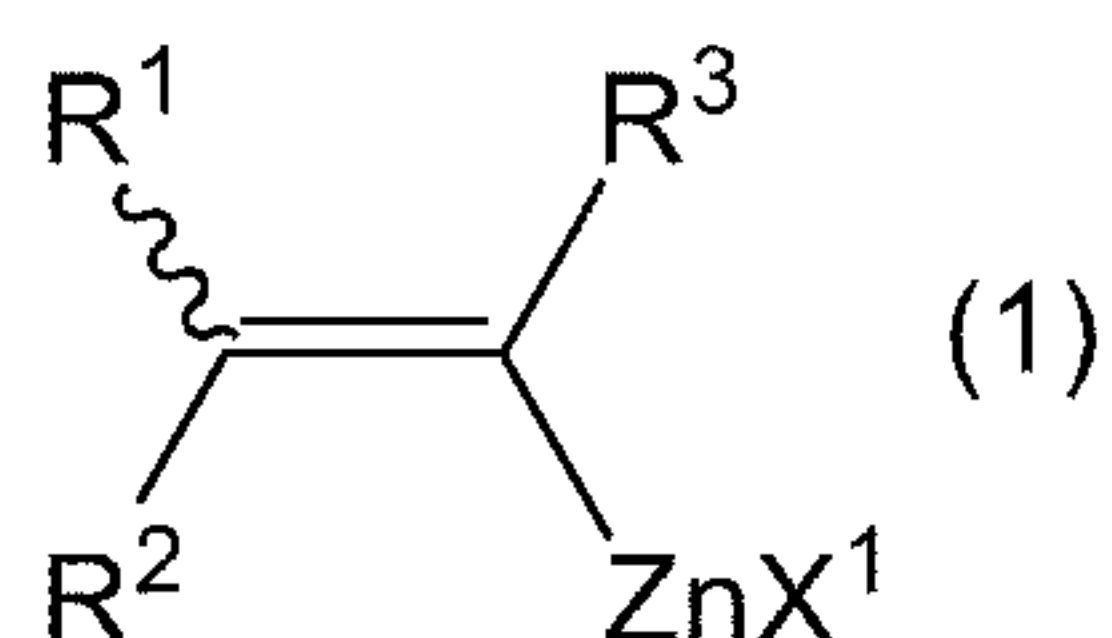
[表1]

F F F X F F Metal ZnCl₂ F F F ZnCl					
基質種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
量 (MP a)	X = F 0. 5	X = C l 0. 5	X = F 0. 5	X = F 0. 5	X = F 0. 5
金属種類	N a (^{ナトリウム})	N a (^{ナトリウム})	N a (^{ナトリウム})	N a (^{ナトリウム})	M g (^{マグネシウム})
量 (mm o l)	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
塩化亜鉛					
量 (mm o l)	4. 0	4. 0	1. 0	2. 0	4. 0
収率	7 0 %	9 9 %	9 9 %以上	9 9 %以上	5 8 % 5 5 %

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）：

[化1]



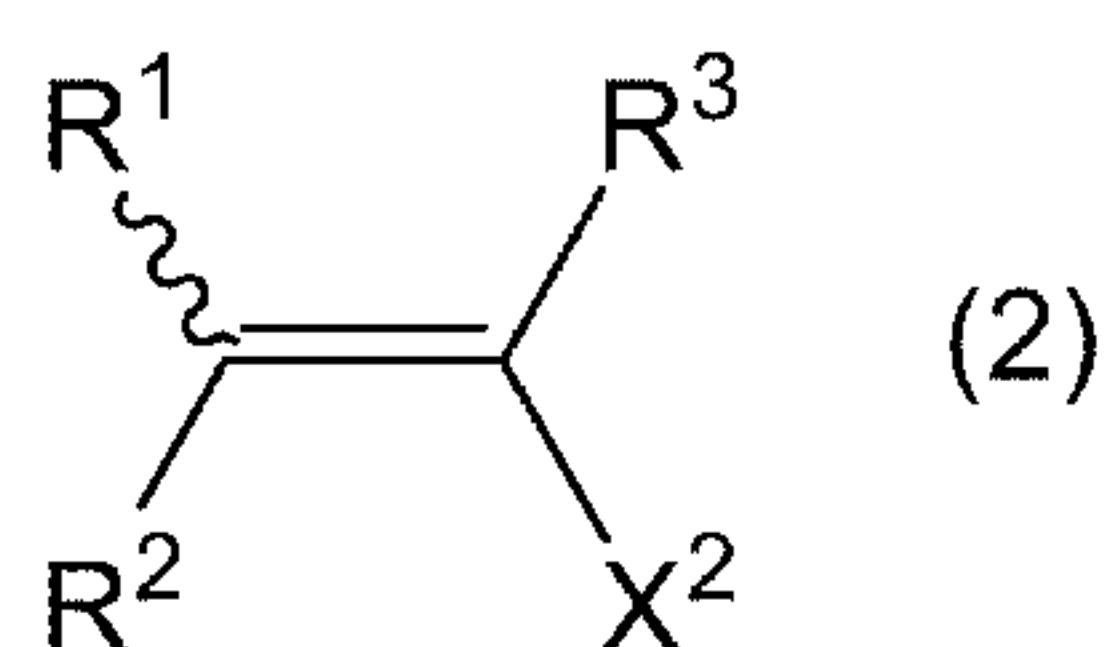
〔式中、 X^1 はハロゲン原子を示す。 R^1 はフッ素原子又は１価のパーフルオロ炭化水素基を示す。 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を示す。或いは、 R^3 と R^1 又は R^2 とが一緒になって、２価のパーフルオロ炭化水素鎖を形成してもよい。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、 E 配置若しくは Z 配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。〕

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物の製造方法であって、

０価アルカリ金属の存在下に、

一般式（２）：

[化2]



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記に同じである。 X^2 はハロゲン原子を示す。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、 E 配置若しくは Z 配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。〕

で表されるハロゲン化オレフィン化合物と、

一般式（３）：



[式中、 X^1 は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化亜鉛化合物と反応させる工程（１）

を備える、製造方法。

- [請求項2] 前記 X^2 がフッ素原子又は塩素原子である、請求項１に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記一般式（１）で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物がハロゲン化トリフルオロビニル亜鉛化合物であり、前記一般式（２）で表されるハロゲン化オレフィン化合物がテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンである、請求項１又は２に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記０価アルカリ金属が、リチウム金属、ナトリウム金属及びカリウム金属よりなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記０価アルカリ金属が、ナトリウム金属である、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０価アルカリ金属が分散油中に分散している、請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記工程（１）が、非プロトン性極性溶媒中で行う、請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記非プロトン性極性溶媒が、ラクタム化合物、ジアルキルスルホキシド化合物、テトラアルキル尿素化合物、及びヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物よりなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒である、請求項１～７のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記非プロトン性極性溶媒がテトラアルキル尿素化合物である、請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記工程（１）において、前記０価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化亜鉛化合物のモル比（ハロゲン化亜鉛化合物／０価アルカリ金属）が０．１～５である、請求項１～９のいずれか１項に記載の製造方

法。

[請求項11] 前記工程（１）において、前記０価アルカリ金属に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比（ハロゲン化オレフィン化合物／０価アルカリ金属）が０．０１～１００である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項12] 前記工程（１）において、前記ハロゲン化亜鉛化合物に対する前記ハロゲン化オレフィン化合物のモル比（ハロゲン化オレフィン化合物／ハロゲン化亜鉛化合物）が０．０１～１００である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の製造方法。

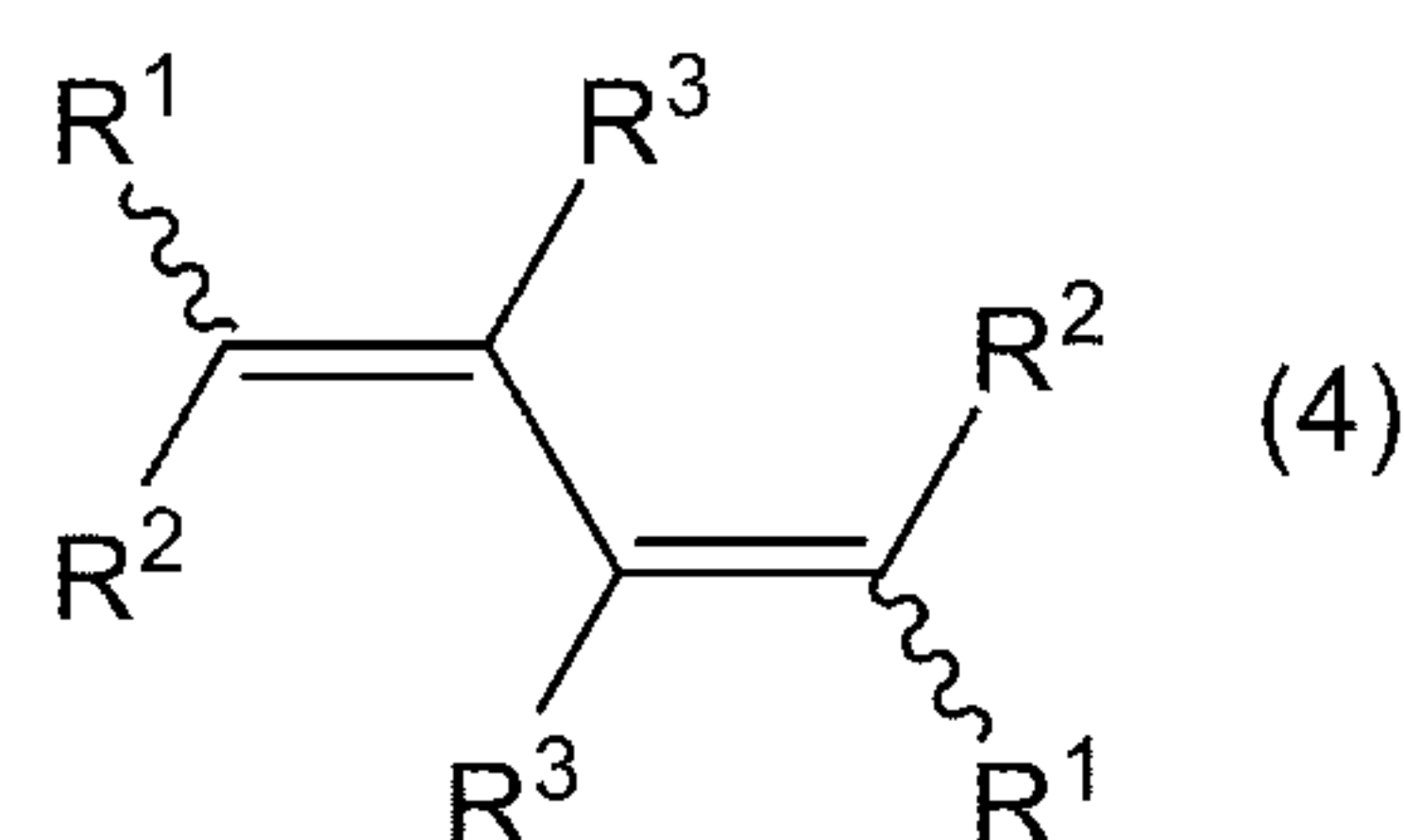
[請求項13] 前記工程（１）における反応温度が０～１００℃である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記工程（１）により得られた前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を、金属ハロゲン化物の貧溶媒溶液と混合し、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相と、前記金属ハロゲン化物を含有する固形分とに分離させる工程（２）

を備える、請求項１～１３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項15] 一般式（４）：

[化3]



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記に同じである。２個の R^1 は同一であり、２個の R^2 は同一であり、２個の R^3 は同一である。波線で示される単結合は、それが結合している二重結合についての立体配置が、 E 配置若しくは Z 配置又はそれらの任意の割合の混合物であることを示す。]

で表されるハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニルダイマーの製造方法であって、

請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項の製造方法により得られたハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を二量化する工程（3）を備える、製造方法。

[請求項16] 前記工程（3）が、前記ハロゲン化含フッ素（シクロ）アルケニル亜鉛化合物を含有する液相を反応させる工程である、請求項 1 5 に記載の製造方法。

[請求項17] 前記工程（3）が、銅又は鉄の塩の存在下で行われる、請求項 1 5 又は 1 6 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 3/06 (2006.01) i; B01J 23/04 (2006.01) i; C07B 61/00 (2006.01) i; C07C 17/26 (2006.01) i; C07C 21/18 (2006.01) i

FI: C07F3/06; C07C17/26; C07C21/18; B01J23/04 Z; C07B61/00 300

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)

C07C21/18; C07F3/06; C07C17/26; C07B61/00; B01J23/04

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

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.
Y	WO 2013/172337 A1 (OSAKA UNIVERSITY) 21 November 2013 (2013-11-21) claims, examples	1-17
Y	OPPOLZER, Wolfgang et al., "ENANTIOSELECTIVE ADDITION OF (Z)-AND (E)-ALKENYLZ INC BROMIDES TO ALDEHYDES: ASYMMETRIC SYNTHESIS OF SEC-ALLYLALCOHOLS", Tetrahedron Letters, 1991, vol. 32, no. 41, pp. 5777-5780, ISSN 0040-4039 REFERENCES AND NOTES 4	1-17
Y	JP 8-505440 A (FMC CORP.) 11 June 1996 (1996-06-11) claims	6
A	claims	1-5, 7-17
Y	JP 2016-128415 A (OSAKA UNIVERSITY) 14 July 2016 (2016-07-14) claims, examples	14-17
A	claims, examples	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 January 2021 (28.01.2021)

Date of mailing of the international search report

09 February 2021 (09.02.2021)

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/JP2020/047128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/151467 A1 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 08 August 2019 (2019-08-08) claims, examples	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/047128

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/172337 A1	21 Nov. 2013	(Family: none)	
JP 8-505440 A	11 Jun. 1996	US 5567474 A	
		claims	
		US 5776369 A	
		US 5976403 A	
		CB 2290537 A	
		WO 1994/019100 A1	
		DE 4491020 T	
		DE 4491020 B	
		AU 6128994 A	
JP 2016-128415 A	14 Jul. 2016	CN 105713023 A	
		claims, examples	
WO 2019/151467 A1	08 Aug. 2019	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/047128
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 3/06(2006.01)i; B01J 23/04(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 17/26(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07F3/06; C07C17/26; C07C21/18; B01J23/04 Z; C07B61/00 300		
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; C07F3/06; C07C17/26; C07B61/00; B01J23/04		
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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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） 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
Y	W0 2013/172337 A1（国立大学法人大阪大学）21.11.2013（2013 - 11 - 21） 請求の範囲，実施例	1-17
Y	OPPOLZER, Wolfgang et al., ENANTIOSELECTIVE ADDITION OF (Z)- AND (E)-ALKENYLZINC BROMIDES TO ALDEHYDES: ASYMMETRIC SYNTHESIS OF SEC-ALLYLALCOHOLS, Tetrahedron Letters, 1991, Vol. 32, No. 41, pp. 5777-5780, ISSN 0040-4039 REFERENCES AND NOTESの4	1-17
Y	JP 8-505440 A（エフ エム シー コーポレーション）11.06.1996（1996 - 06 - 11） 特許請求の範囲	6
A	特許請求の範囲	1-5, 7-17
Y	JP 2016-128415 A（国立大学法人大阪大学）14.07.2016（2016 - 07 - 14） 特許請求の範囲，実施例	14-17
A	特許請求の範囲，実施例	1-13
A	W0 2019/151467 A1（関東電化工業株式会社）08.08.2019（2019 - 08 - 08） 特許請求の範囲，実施例	1-17
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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		“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
国際調査を完了した日 28.01.2021		国際調査報告の発送日 09.02.2021
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） 阿久津 江梨子 4H 5808 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/172337	A1	21.11.2013	(ファミリーなし)	
JP	8-505440	A	11.06.1996	US	5567474 A
				特許請求の範囲	
				US	5776369 A
				US	5976403 A
				GB	2290537 A
				WO	1994/019100 A1
				DE	4491020 T
				DE	4491020 B
				AU	6128994 A
JP	2016-128415	A	14.07.2016	CN	105713023 A
				特許請求の範囲，実施例	
WO	2019/151467	A1	08.08.2019	(ファミリーなし)	