

(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2006-169174

(P2006-169174A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7C 41/22 (2006.01)	CO7C 41/22	4H006
CO7C 43/225 (2006.01)	CO7C 43/225 A	4H027
CO9K 19/20 (2006.01)	CO7C 43/225 D	
CO9K 19/30 (2006.01)	CO9K 19/20	
CO9K 19/32 (2006.01)	CO9K 19/30	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-364647 (P2004-364647)

(22) 出願日 平成16年12月16日 (2004.12.16)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 森澤 義富

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 BE53 BE90 GP02

GP03 GP20 GP21 GP22

4H027 BD03 BD05 BD09 CE05 CR05

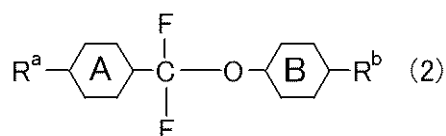
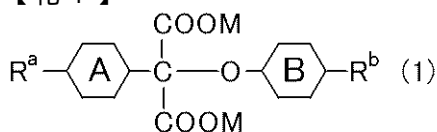
(54) 【発明の名称】 ジフルオロメチルエーテル誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】液晶材料として有用なジフルオロメチルエーテルの簡便かつ効率的な製造方法の提供。

【解決手段】下式(1)で表される化合物とフッ素化剤とを反応させ、化合物(1)中の-COOM部分の両方をフッ素原子に変換する。ただし、環基Aおよび環基Bは、それぞれ独立に、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基を表し、該基中の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。R^aは1価の有機基。R^bは1価の有機基、水素原子、ハロゲン原子(b)、シアノ基、または-SF₅。Mは水素原子またはアルカリ金属原子。

【化1】



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式(1)で表される化合物とフッ素化剤とを反応させ、化合物(1)中の-COOM部分の両方をフッ素原子に変換することを特徴とする、下式(2)で表される化合物の製造方法。ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

環基 A、環基 B：それぞれ独立に、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基を表し、該基中の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。

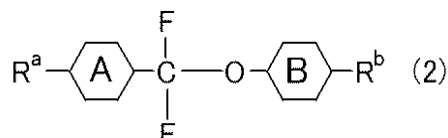
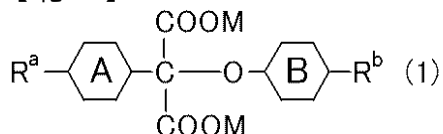
R^a ：1価の有機基。

R^b ：1価の有機基、水素原子、ハロゲン原子(b)、シアノ基、または-SF₅。

M：水素原子またはアルカリ金属原子。

10

【化 1】



【請求項 2】

環基 A および環基 B が、それぞれ独立に 1,4-フェニレン基(該基中の水素原子の 1 個または 2 個はフッ素原子に置換されていてもよい。)またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

フッ素化剤が二フッ化キセノンまたはフッ素ガスである請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶材料として有用なジフルオロメチルエーテル誘導体の簡便かつ効率的な製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、OA 機器、測定器、自動車用計器、家電製品、時計、電卓などの各種機器の表示装置として用いられている。近年、液晶表示装置には、さらなる小型化、低消費電力化、および高速応答化が要求されていることから、しきい値電圧が低く、粘度が低い液晶が求められている。

30

【0003】

液晶素子のしきい値電圧(V_{th})は、下式(1)により求まることが知られている。

$$V_{th} = (K / \epsilon_0) / 2 \cdots (1)$$

(式中、K は素子中の液晶の弾性定数、 ϵ_0 は該液晶の真空中での誘電率、 ϵ は誘電率異方性の値、である。)

前記式(1)より、 V_{th} を低くするためには、 ϵ 値を大きくするか、K 値を小さくするか、すればよい。しかし、K 値の調整は非常に困難であるため、 ϵ 値の大きな液晶を使用して V_{th} を低くする必要がある。また、高速応答化のためには、低粘性の液晶が必要である。このような液晶を調製するために、 ϵ 値が大きく、粘度が低い液晶性化合物が要求されている。

40

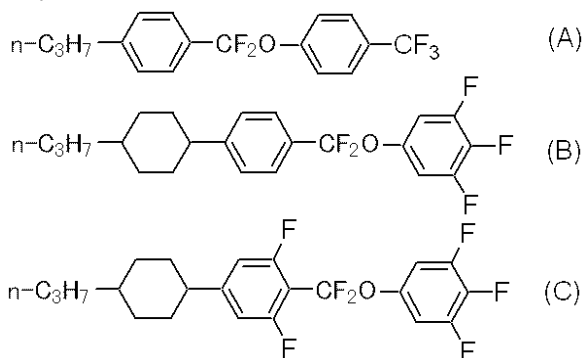
【0004】

ϵ 値が大きく、粘度が低い液晶性化合物としては、下式(A)(特許文献 1 参照)、下式(B)(特許文献 2 参照)、下式(C)(特許文献 3 参照)で表される化合物等の、-CF₂O-構造を有する化合物が提案されており、その製造方法についても様々な方法が提案されている(たとえば、特許文献 2 参照、特許文献 4 参照、特許文献 5 参照、特許文献 6 参照)。

【0005】

50

【化1】



10

【0006】

【特許文献1】特開平5-112778号公報

【特許文献2】独国特許出願公開第19531165明細書

【特許文献3】国際公開第96/11897号パンフレット

【特許文献4】特開平5-255165号公報

【特許文献5】特開2000-95715号公報

【特許文献6】特開2003-261478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

しかし、前記の製造方法は、多段階反応である、 $-60 \sim -70$ 程度の超低温条件を必要とする、副生成物が生成するため複雑な精製操作が必要である、収率が低い等の問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、液晶材料として有用なジフルオロメチルエーテル誘導体の簡便かつ効率的な製造方法を提供する。すなわち、本発明は以下の発明を提供する。

【0009】

<1> 下式(1)で表される化合物とフッ素化剤とを反応させ、化合物(1)中の-COOM部分の両方をフッ素原子に変換することを特徴とする、下式(2)で表される化合物の製造方法。ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

環基A、環基B：それぞれ独立に、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基を表し、該基中の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。

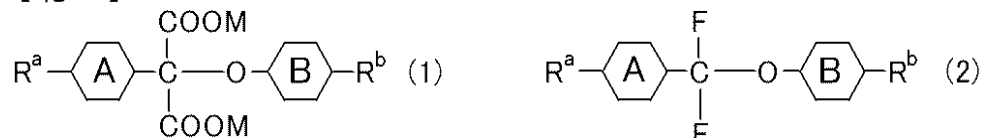
R^a ：1価の有機基。

R^b ：1価の有機基、水素原子、ハロゲン原子(b)、シアノ基、または $-\text{SF}_5$ 。

M：水素原子またはアルカリ金属原子。

【0010】

【化2】



40

【0011】

<2> 環基Aおよび環基Bが、それぞれ独立に1,4-フェニレン基(該基中の水素原子の1個または2個はフッ素原子に置換されていてもよい。)またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基である<1>に記載の製造方法。

<3> フッ素化剤が二フッ化キセノンまたはフッ素ガスである<1>または<2>に記載の製造方法。

50

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、液晶材料として有用なジフルオロメチルエーテル誘導体を簡便かつ効率的に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)とも記す。他の化合物についても同様に記す。

【0014】

本発明における脂肪族炭化水素基(a)~(f)は、基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。置換するハロゲン原子としては、塩素原子またはフッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。また、これらの脂肪族炭化水素基は、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよく、さらに、これらの脂肪族炭化水素基が環基と結合している場合は、環基との結合末端にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

10

本発明におけるハロゲン原子(a)~(f)としては、塩素原子またはフッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0015】

本発明における環基Aおよび環基Bは、それぞれ独立に、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基を表す。環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基とは、環を構成する原子として炭素原子と水素原子とからなる6員環基であるか、または、環を構成する原子としてヘテロ原子と炭素原子と水素原子とからなる6員環基である。ヘテロ原子としては、酸素原子または硫黄原子が好ましい。環を構成するヘテロ原子の数は複数であってもよく、1個または2個であることが好ましい。ヘテロ原子が2個以上存在する場合、ヘテロ原子は隣接しない。また、これらの6員環基は不飽和結合を含んでいてもよい。

20

【0016】

これらの環基は1位および4位に結合手を有する。なお、本明細書においては、環基の右側を1位とし、左側を4位とする(たとえば、化合物(2)中の環基Aにおいては-CF₂O-の炭素原子に結合する位置を1位とし、環基Bにおいては-CF₂O-の酸素原子に結合する位置を4位とする。環基Aの4位にはR^aが結合し、環基Bの1位にはR^bが結合する。以下、他の環基についても同様である。)。なお、環基が1,4-シクロヘキシレン基である場合、1位および4位の結合手はトランスの位置にある。

30

【0017】

環基Aおよび環基Bを構成する炭素原子に結合した水素原子はハロゲン原子(a)に置換されていてもよい。環基Aまたは環基Bが1,4-フェニレン基である場合、置換するハロゲン原子(a)の数は1~4個であり、1個または2個が好ましい。ハロゲン原子(a)の結合位置は2位および/または6位が好ましい。環基Aまたは環基Bがトランス-1,4-シクロヘキシレン基である場合、置換するハロゲン原子(a)の数は1~4個である。複数のハロゲン原子(a)が置換する場合、それぞれのハロゲン原子(a)は異なる炭素原子に結合していることが好ましい。また、ハロゲン原子(a)はシクロヘキシレン基の1位または4位(特に環基Bの1位、環基Aの4位)の炭素原子に結合していてもよい。

40

【0018】

以下に、環基Aおよび環基Bの具体例を示す。この具体例においては、1,4-フェニレン基を「Ph」で表し、トランス-1,4-シクロヘキシレン基を「Cy」で表す。また、環基の2位、6位に結合する置換基を、環基を表す記号の右側に添えて表記し、3位、5位に結合する置換基を、環基を表す記号の左側に添えて表記する。トランス-1,4-シクロヘキシレン基の環を構成する炭素原子を酸素原子または硫黄原子に置換した6員環における酸素原子または硫黄原子の位置も置換基と同様に扱って表記する。

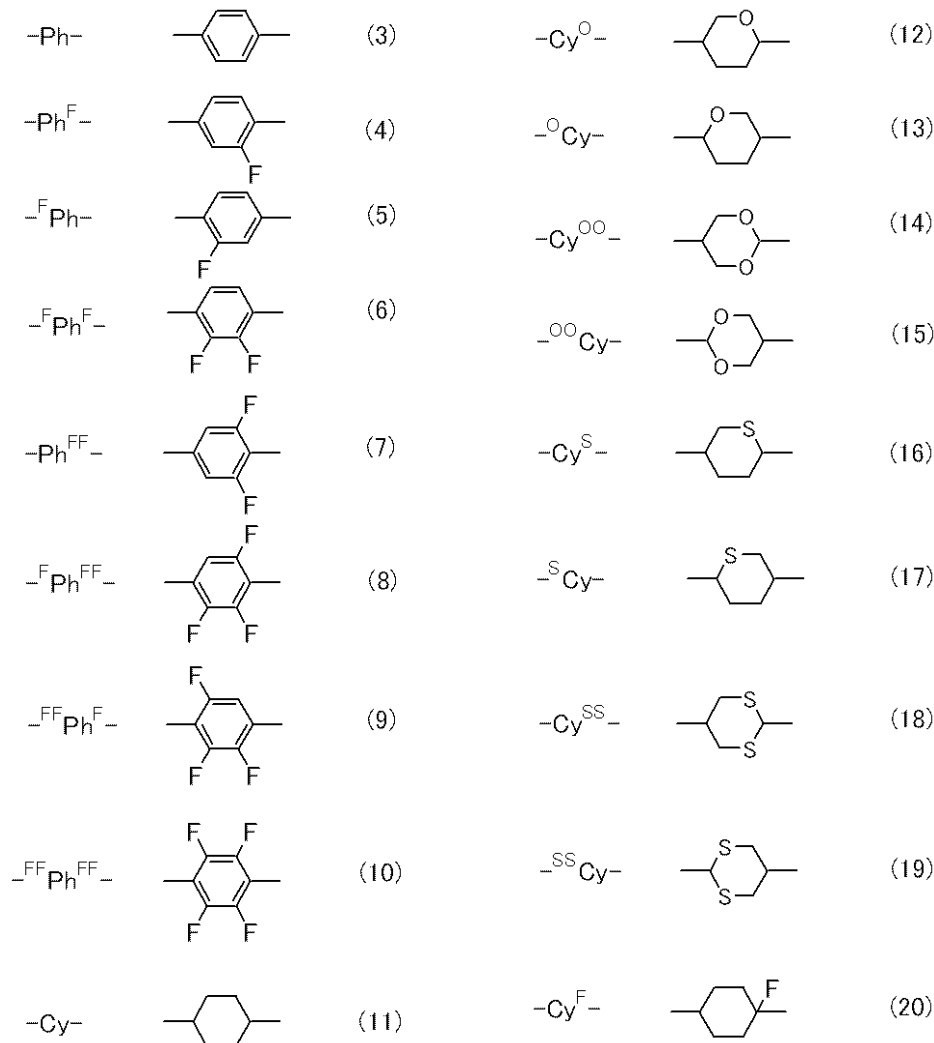
50

【 0 0 1 9 】

以下の具体例のうち、環基 A および環基 B としては、1, 4 - フェニレン基 (3)、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基 (1 1)、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン基 (4)、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン基 (7) が好ましい。

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



【 0 0 2 1 】

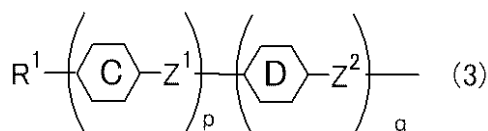
R^a は 1 価の有機基を表す。R^a は、その中に環基 A および環基 B と同様の、1 位および 4 位に結合手を有する 6 員環基を 1 個または 2 個含む基であるか、または、環基を含まない基であることが好ましい。R^a が前者の基である場合、R^a 中の末端 (環基 A から最も遠い位置) に存在する 6 員環基の 4 位には、脂肪族炭化水素基 (a) が結合していることが好ましい。環基 A を含めて 2 個または 3 個の 6 員環基は、直接結合 (単結合で結合) していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。R^a が環基を含まない基である場合、R^a は脂肪族炭化水素基 (b) であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

R^a としては下式 (3) で表される基が好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 4 】



【0024】

環基Cおよび環基Dは、それぞれ独立に、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでもよい炭素環基を表す。環基Cおよび環基Dとしては、前記の環基Aおよび環基Bと同様の基であり、好ましい態様も同様である。

【0025】

Z¹およびZ²は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。連結基としては、2~4個の原子からなり、かつ側鎖を持たない連結基であることが好ましい。該連結基としては、2~4個の炭素原子からなる連結基、または、1~3個の炭素原子と1個の酸素原子とからなる連結基が好ましく、2個の炭素原子からなる連結基、または、1個の炭素原子と1個の酸素原子とからなる連結基が特に好ましい。

10

連結基中の炭素原子に結合する原子は、水素原子および/またはフッ素原子であることが好ましい。連結基中に2個以上の炭素原子が隣り合って存在する場合、炭素-炭素原子間の結合は単結合であってもよく、不飽和結合であってもよい。

【0026】

Z¹およびZ²としては、それぞれ、単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂CF₂-、-(CF₂)₄-、-CF=CF-、-CF₂O-、または-OCF₂-が好ましく、単結合、-CF₂CF₂-、-CF=CF-、-CF₂O-、または-OCF₂-が特に好ましく、化合物(1)の反応性の面から単結合がとりわけ好ましい。

20

pおよびqは、それぞれ独立に0または1を表す。R¹は後述する脂肪族炭化水素基(c)等を表す。

【0027】

R^bは1価の有機基、水素原子、ハロゲン原子(b)、シアノ基、または-SF₅を表す。R^bが1価の有機基である場合、R^bはその中に環基A~Dと同様の1,4-フェニレン基を1個含む基であるか、または、脂肪族炭化水素基(d)であることが好ましい。R^bが前者の基である場合、該1,4-フェニレン基の末端(1位側)には脂肪族炭化水素基(e)、ハロゲン原子(c)、またはシアノ基が結合していることが好ましい。環基Bとこの1,4-フェニレン基とは直接結合(単結合で結合)していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。

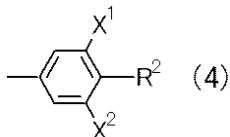
30

【0028】

R^bとしては下式(4)で表される基を末端に含む1価の有機基が好ましい(ただし、式中のX¹およびX²は、それぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子(d)を表し、R²は後述する脂肪族炭化水素基(f)等を表す。)。下式(4)における1,4-フェニレン基としては、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、または2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレン基が好ましい。

【0029】

【化5】



40

【0030】

化合物(1)および化合物(2)において、環基B側の末端構造(環基Bの1位に結合する構造)は前記式(4)で表される構造であることが好ましい。また、R^bが結合した環基Bも前記式(4)で表される構造をとり得る。したがって、R^bが前記式(4)で表される構造を含まない場合は、R^bが結合した環基Bが前記式(4)で表される構造であり、R^bが前記式(4)で表される構造を含む場合は、環基Bは1,4-フェニレン基に限定されない環基A~Dと同様の6員環基であることが好ましい。

【0031】

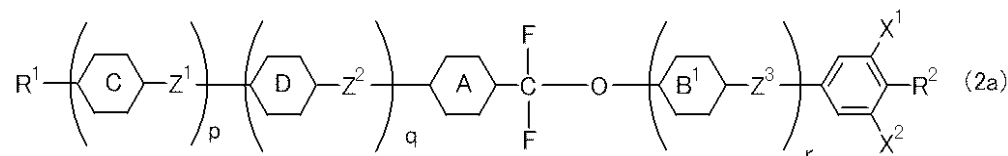
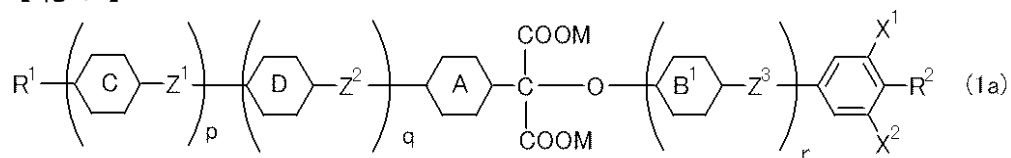
本発明における化合物(1)としては下記化合物(1a)が好ましく、化合物(2)と

50

しては下記化合物(2a)が好ましい。

【0032】

【化6】



【0033】

化合物(1a)および化合物(2a)において、環基A、環基C、環基Dは前記と同じ意味を示す。環基B¹は、環を構成する原子としてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素環基を表し、環基A~Dと同様の基であり、好ましい態様も同様である。

Z¹およびZ²は前記と同じ意味を示し、Z³は単結合または2価の連結基である。2価の連結基としては、前記Z¹およびZ²における連結基と同様の基であり、好ましい態様も同様である。Z³としては、単結合が好ましい。X¹およびX²は前記と同じ意味を示す。

p、q、およびrはそれぞれ独立に0または1を表す。p+q+rは0~2の整数であることが好ましく、1であることが特に好ましい。さらに、化合物(1)の反応性、反応溶媒への溶解性の点、化合物(2)の単離精製のしやすさの点から、pまたはqが1でありかつrが0であることが好ましい。

【0034】

R¹は1価の脂肪族炭化水素基(c)、水素原子、またはハロゲン原子(e)を表す。

R¹が1価の脂肪族炭化水素基(c)である場合、この脂肪族炭化水素基(c)は分岐構造を有していてもよく、不斉炭素原子を有していてもよく、不飽和結合を含む構造を有していてもよい。不飽和結合を含む構造としては、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CF-、および-CF=CH-等が挙げられる。

【0035】

R¹としては1価の脂肪族炭化水素基(c)が好ましい。該脂肪族炭化水素基(c)としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基、ペルフルオロアルキル基、およびペルフルオロアルコキシ基等が挙げられる。また、これらの1価脂肪族炭化水素基(c)の炭素数は1~8が好ましい(なお、アルコキシアルキル基における炭素数とは、アルキル基部分の炭素数と、それに置換するアルコキシ基部分の炭素数との総数を指す。)

【0036】

具体的には、炭素数1~8の直鎖アルキル基、炭素数1~8の直鎖アルコキシ基、炭素数2~6の直鎖アルコキシアルキル基、炭素数2~8の直鎖アルケニル基、または炭素数2~8の直鎖ポリフルオロアルケニル基が好ましく、以下に示す基が特に好ましい。

【0037】

- (CH₂)_{k1} H (k1は1~8の整数)、- O (CH₂)_{k2} H (k2は1~8の整数)、- CH₂ O (CH₂)_{k3} H (k3は1~4の整数)、- (CH₂)₂ O (CH₂)_{k4} H (k4は1~3の整数)、- (CH₂)₃ O (CH₂)_{k5} H (k5は1~3の整数)、- CH=CH₂、- CH=CHCH₃、- CH₂CH=CH₂、- CH=CHCH₂CH₃、- CH₂CH₂CH=CH₂、- CH=CHCH₂CH₂CH₃、- CH₂CH₂CH=CHCH₃、- CH=CHF、- CH=CF₂、- CF=CF₂、- CH₂CH₂CH=CF₂、- CH₂CH=CF₂、- CH₂CH₂CH₂CH=CF₂。

10

20

30

40

50

【0038】

R² は1価の脂肪族炭化水素基(f)、水素原子、ハロゲン原子(f)、シアノ基、または-SF₅を表す。R²が1価の脂肪族炭化水素基(f)である場合、この脂肪族炭化水素基(f)は、前記脂肪族炭化水素基(c)と同様の基である。

【0039】

脂肪族炭化水素基(f)としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、ポリフルオロアルキル基、ポリクロロアルキル基、およびポリフルオロアルコキシ基等が挙げられる。これらの基の炭素数は1~10が好ましく、以下に示す基が特に好ましい。

【0040】

- (CH₂)_{m1} H (m1は1~10の整数)、- O (CH₂)_{m2} H (m2は1~8の整数)、- CH₂ O (CH₂)_{m3} H (m3は1~4の整数)、- (CH₂)₂ O (CH₂)_{m4} H (m4は1~3の整数)、- (CH₂)₃ O (CH₂)_{m5} H (m5は1~3の整数)、- CH=CH₂、- CH=CHCH₃、- CH₂CH=CH₂、- CH=CHCH₂CH₃、- CH₂CH₂CH=CH₂、- CH=CHCH₂CH₂CH₃、- CH₂CH₂CH=CHCH₃、- CF₃、- CHF₂、- CClF₂、- CH₂CF₃、- (CH₂)_{m6} F (ただし、m6は2~5の整数)、- (CH₂)₃Cl、- OCF₃、- OCHF₂、- OCClF₂、- O (CF₂)_{m7} F (m7は2または3)、- OCF₂CHF₂、- OCF₂CHF₂CF₃、- CH₂OCF₃、- CH=CHF、- CH=CF₂、- CF=CF₂、- CH₂CH₂CH=CF₂、- CH₂CH=CF₂、- CH₂CH₂CH₂CH=CF₂。 10

【0041】

R²としては、炭素数1~3のペルフルオロアルキル基、炭素数1~3のペルフルオロアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、または-SF₅が好ましく、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、フッ素原子またはシアノ基が特に好ましい。

【0042】

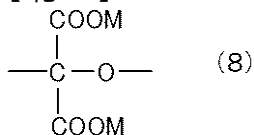
Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表す。Mとしては、フッ素化剤との反応性の点から、水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子、またはカリウム原子が好ましい。

【0043】

本発明における化合物(1)としては、後述する化合物(2)の具体例における-CF₂O-構造を下式(8)で表される構造(ただし、式中のMは前記と同じ意味を示す。)に置換した化合物が好ましい。 30

【0044】

【化7】



【0045】

本発明における化合物(1)は、公知の化合物に公知の方法を適用することによって製造できる。公知の方法としては、「Organic Synthesis, coll. vol. I, 288p (1966)、特開昭55-154936号公報、欧州特許出願公開第1182190号明細書等に記載の方法を利用できる。 40

たとえば、環基Aが1,4-フェニレン基である場合の化合物(1)は、下記経路(ただし、R^aおよびR^bは前記と同じ意味を表す。R^cは水素原子、低級アルキル基、またはベンジル基を表す。Q¹はハロゲン原子を表し、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。)に従って製造できる。

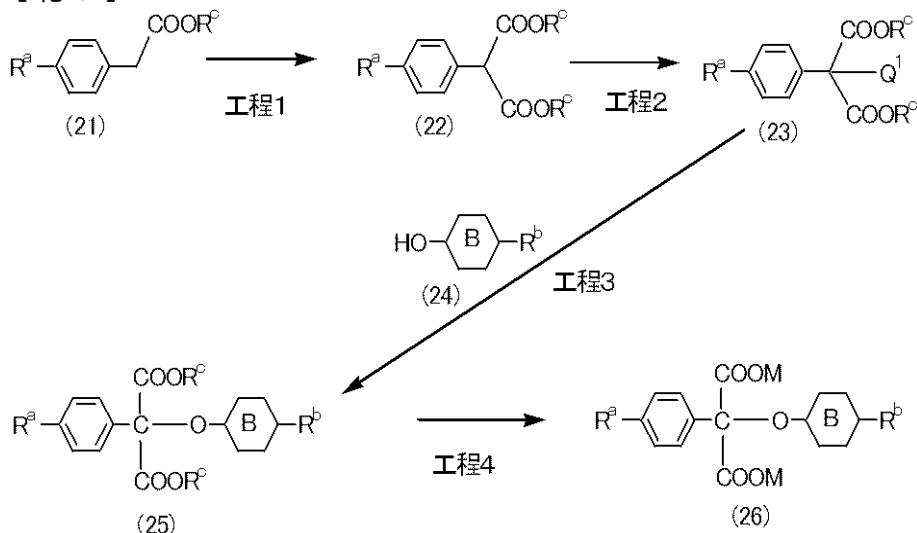
【0046】

すなわち、フェニル酢酸誘導体(21)とコハク酸誘導体(コハク酸ジエチル等)とを反応させて下記化合物(22)を得る(工程1)。該化合物(22)をハロゲン化して化 50

化合物(23)を得る(工程2)。つぎに、化合物(23)と化合物(24)とを、非プロトン性溶媒(トルエン、テトラヒドロフラン、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、メチルエチルケトン等)中、炭酸カリウム等の塩基の存在下において反応させて化合物(25)を得る(工程3)、つぎに化合物(25)の加水分解反応等により化合物(26)を得る(工程4)。なお、化合物(26)は、環基Aが1,4-フェニレン基である場合の化合物(1)である。

【0047】

【化8】



10

20

【0048】

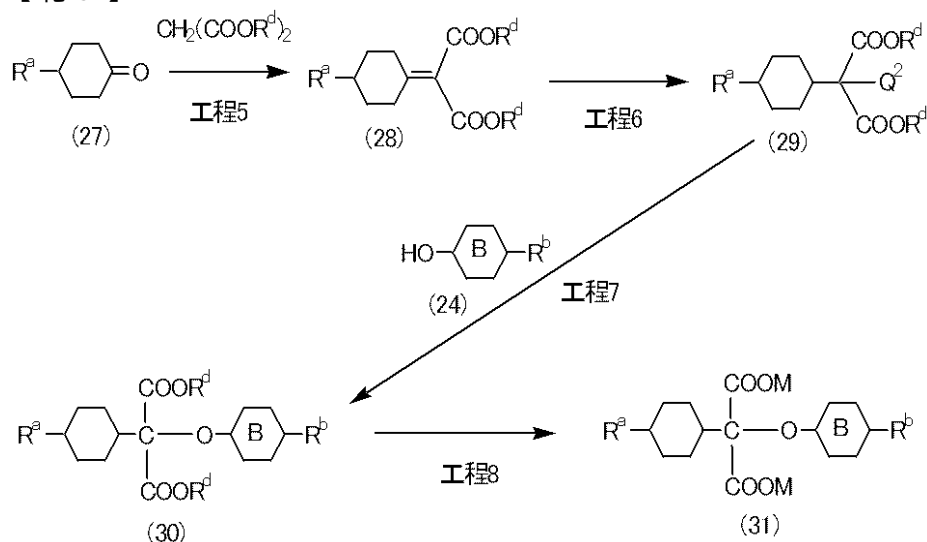
環基Aがトランス-1,4-シクロヘキシレン基である場合の化合物(1)は、たとえば下記経路に従って製造できる(ただし、 R^a および R^b は前記と同じ意味を表す。 R^d は水素原子、低級アルキル基、またはベンジル基を表す。 Q^2 はハロゲン原子を表し、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。)

シクロヘキサノン誘導体(27)とマロン酸誘導体(マロン酸ジエチル等)とを反応させて下記化合物(28)を得る(工程5)。つぎに、該化合物(28)を水素添加したのちにハロゲン化して化合物(29)を得る(工程6)。さらに、化合物(29)と化合物(24)とを、非プロトン性溶媒(トルエン、テトラヒドロフラン、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、メチルエチルケトン等)中、炭酸カリウム等の塩基の存在下に反応させて化合物(30)を得て(工程7)、該化合物(30)の加水分解反応等を行うことによって化合物(31)を得る(工程8)。なお、化合物(31)は、環基Aがトランス-1,4-シクロヘキシレン基である場合の化合物(1)である。

30

【0049】

【化9】



10

【0050】

本発明の製造方法は、化合物(1)をフッ素化剤と反応させて、化合物(1)中の2個の-COOM部分の両方をフッ素原子に置換して化合物(2)を得る方法である。フッ素化剤としては、二フッ化キセノンまたはフッ素ガスが好ましい。

20

【0051】

フッ素化剤として二フッ化キセノンを用いる場合、文献(J. Org. Chem., (1983), 48, p. 4158-4159等)を参考にしてフッ素化反応を実施できる。たとえば、化合物(1)を非プロトン性溶媒(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等)に溶解し、この溶液に二フッ化キセノンを導入してフッ素化反応を行う。非プロトン性溶媒の量は化合物(1)の1gに対して、0.5~100mLが好ましい。二フッ化キセノンの量は、化合物(1)に対して、1~10倍モルが好ましく、1~1.5倍モルが特に好ましい。

【0052】

反応溶液には必要に応じてフッ化水素を吹き込むことが好ましい。この場合のフッ化水素の量は、化合物(1)に対して、0.5~100倍モルが好ましく、1~10倍モルが特に好ましい。反応温度は、0~+100が好ましく、0~+50が特に好ましい。反応時間は、1~120時間が好ましい。反応圧力は大気圧または加圧が好ましく、大気圧が特に好ましい。

30

反応終了後は、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基の水溶液で処理することが好ましい。塩基で処理した後は、有機溶媒による抽出、濃縮を行って化合物(2)を単離することが好ましい。さらに、化合物(2)は、蒸留、再結晶、昇華、クロマトグラフィー等による精製処理を行うことが好ましい。

40

【0053】

フッ素化剤としてフッ素ガスを用いる場合、文献(J. Org. Chem., (1969) 34, p. 2246-2450等)に従って実施できる。

フッ素ガスは希釈せずに用いることもできるが、通常は窒素、ヘリウム等の不活性ガスで希釈して使用することが好ましい。この場合のフッ素ガスの濃度は1体積%以上であり、2~50体積%が好ましい。フッ素ガスの供給流量は特に限定されず、通常は5~1000mL/分が好ましい。

反応温度は、-50~+100が好ましく、-20~+50が特に好ましい。反応時間は、1~120時間が好ましい。反応圧力は大気圧または加圧が好ましく、大気圧が特に好ましい。

50

【0054】

溶媒としては、水、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロフルオロメタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等の一般的な溶媒が使用できる。これらの溶媒は、1種を使用してもよく、2種以上の溶媒を任意の割合で混合した混合溶媒として使用してもよい。

また、フッ素化反応中に副生するフッ化水素が反応生成物へ影響を及ぼすことを防ぐため、除酸剤の存在下にフッ素化反応を行うことが好ましい。除酸剤としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；トリエチルアミン等のアミン類；テトラブチルアンモニウムフロリド等のアンモニウム塩等が挙げられる。除酸剤の量は化合物(1)に対して50~1000質量%が好ましい。

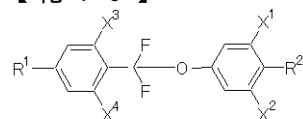
フッ素化反応終了後は、二フッ化キセノンによるフッ素化反応を行った場合と同様に、後処理、単離、精製処理を行うことが好ましい。

【0055】

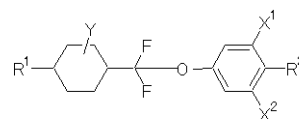
本発明の製造方法によって得られる化合物(2)としては、下記化合物(2a-1)~(2a-10)が好ましい。ただし、式中の X^3 、 X^4 、および Y は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、またはフッ素原子を示し、水素原子またはフッ素原子であることが好ましい。

【0056】

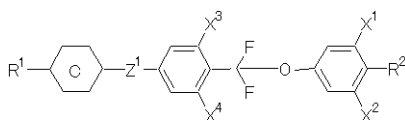
【化10】



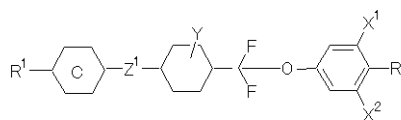
(2a-1)



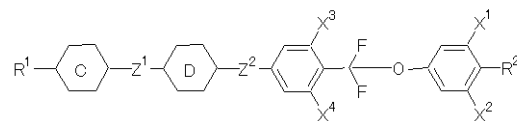
(2a-6)



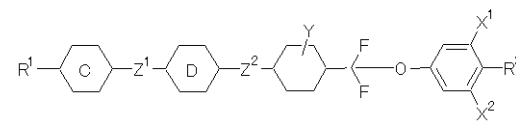
(2a-2)



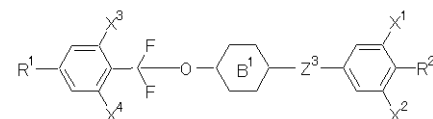
(2a-7)



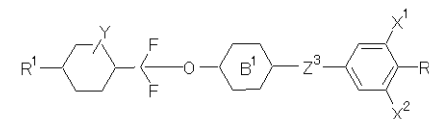
(2a-3)



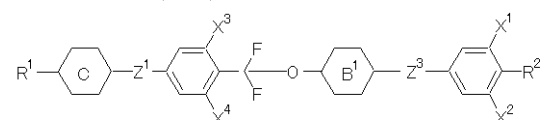
(2a-8)



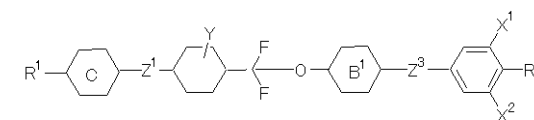
(2a-4)



(2a-9)



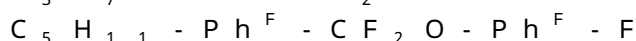
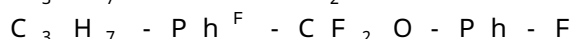
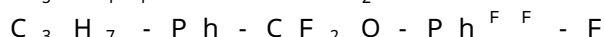
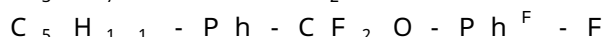
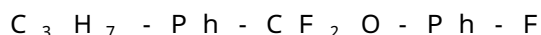
(2a-5)



(2a-10)

【0057】

化合物(2a-1)としては下記化合物が好ましい(なお、6員環基の表記は前記の規則に従い、式中のアルキル基は直鎖構造である。以下同じ。)



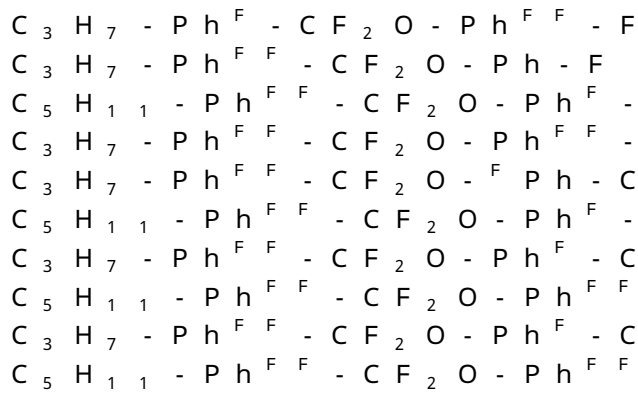
10

20

30

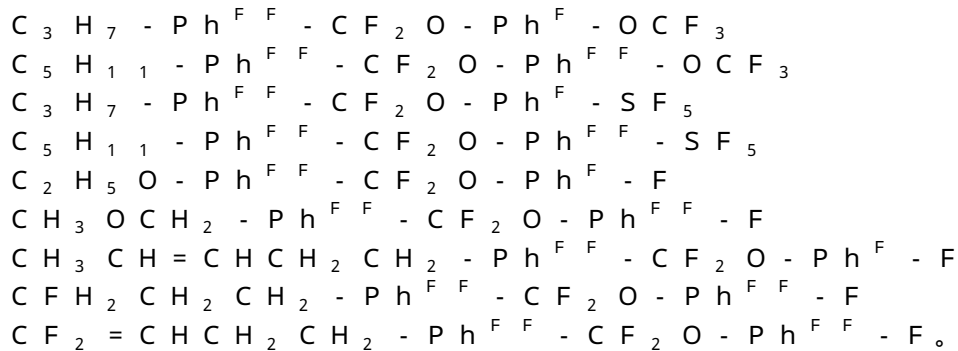
40

50



10

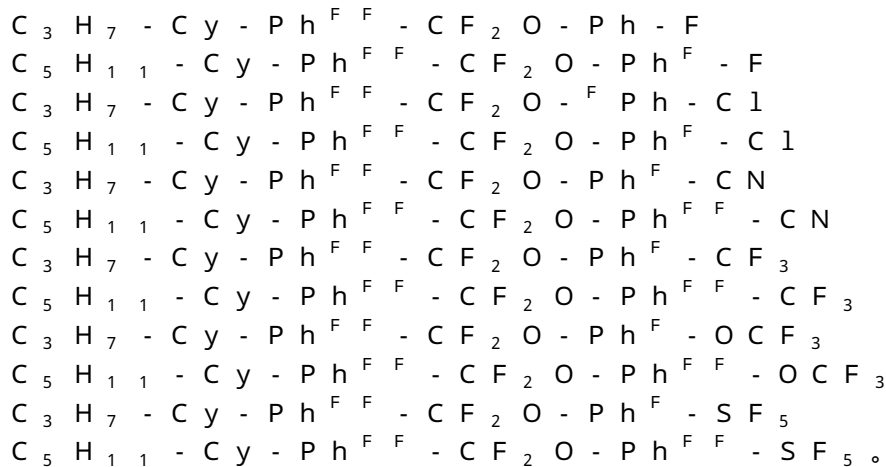
【0058】



20

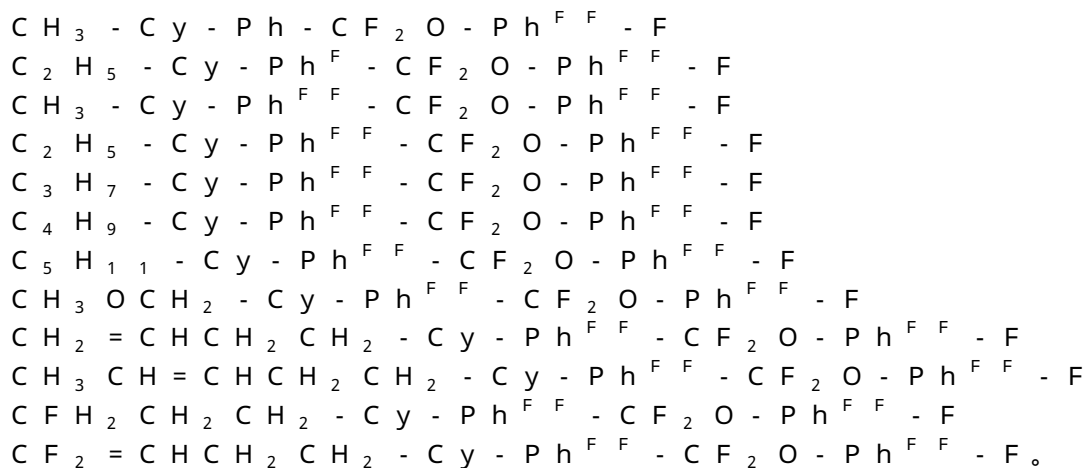
【0059】

化合物(2a-2)としては、下記化合物が好ましい。



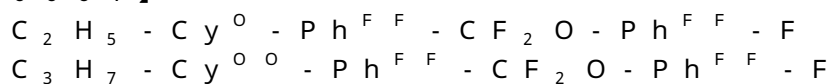
30

【0060】

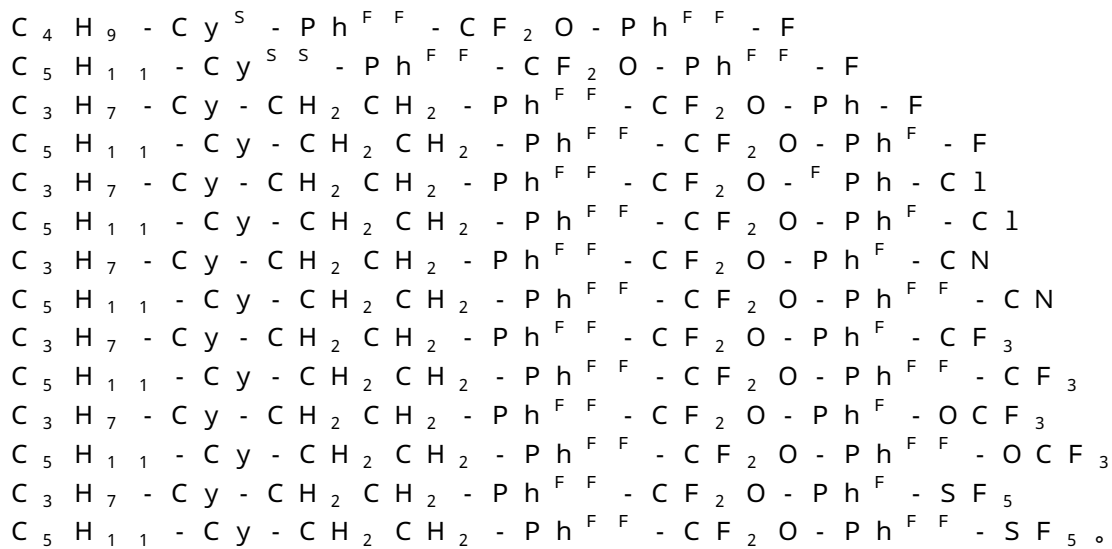


40

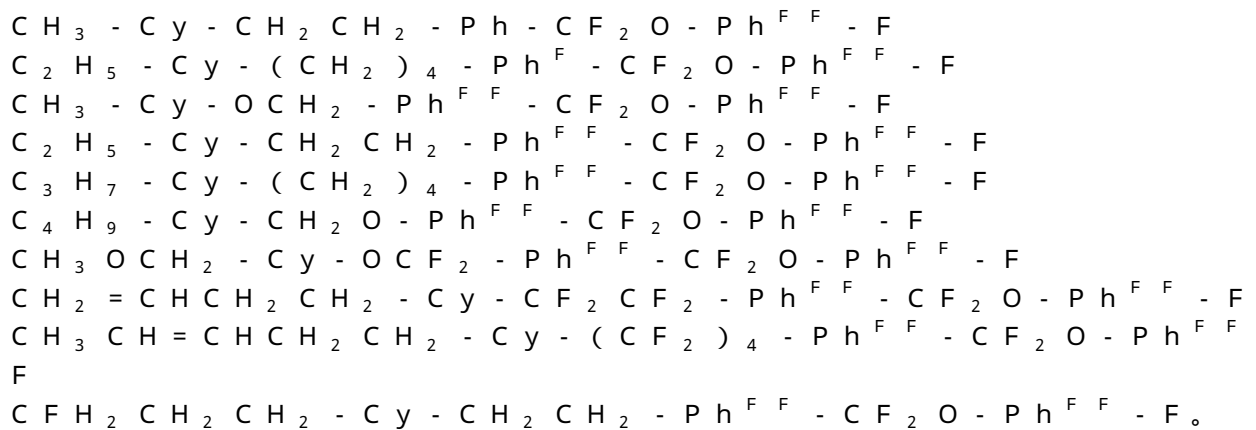
【0061】



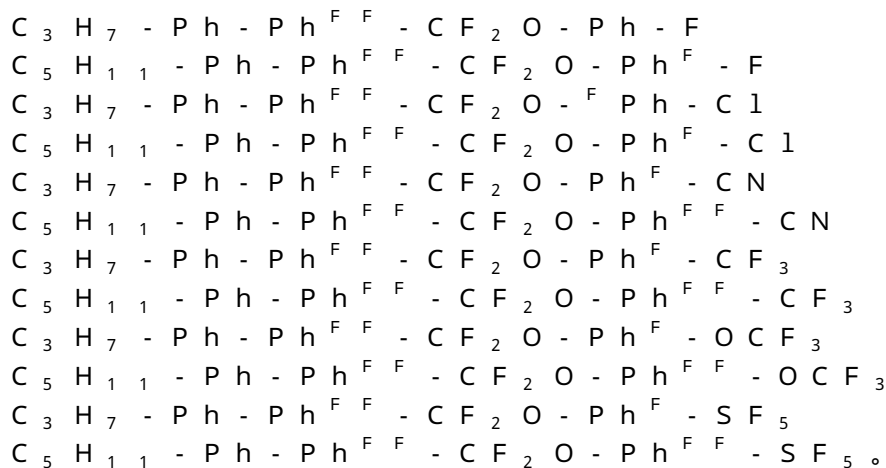
50



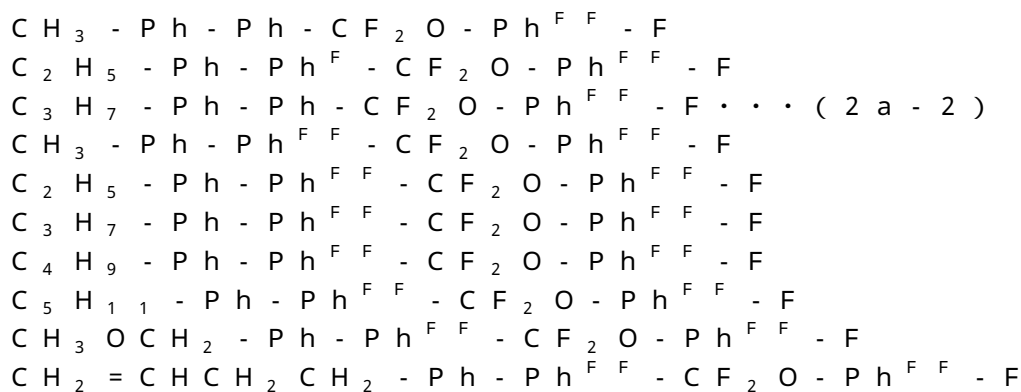
【0062】



【0063】



【0064】



10

20

30

40

50

$C_3 H_7 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

【0069】

$CH_3 - Cy - Cy - Ph - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 10
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - Ph^F - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CFH_2 CH_2 CH_2 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 20
 $CF_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 。

【0070】

$C_2 H_5 - Cy - Cy^O - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy^{OO} - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy^S - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy^{SS} - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - Cl$ 30
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

【0071】

$CH_3 - Cy - Ph - Ph - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 40
 $C_2 H_5 - Cy - Ph - Ph^F - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CFH_2 CH_2 CH_2 - Cy - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 50

$C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

10

【0075】

$CH_3 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^F - CF_2 - O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F$

20

$CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CFH_2 CH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CF_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F$ 。

【0076】

$C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - F$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

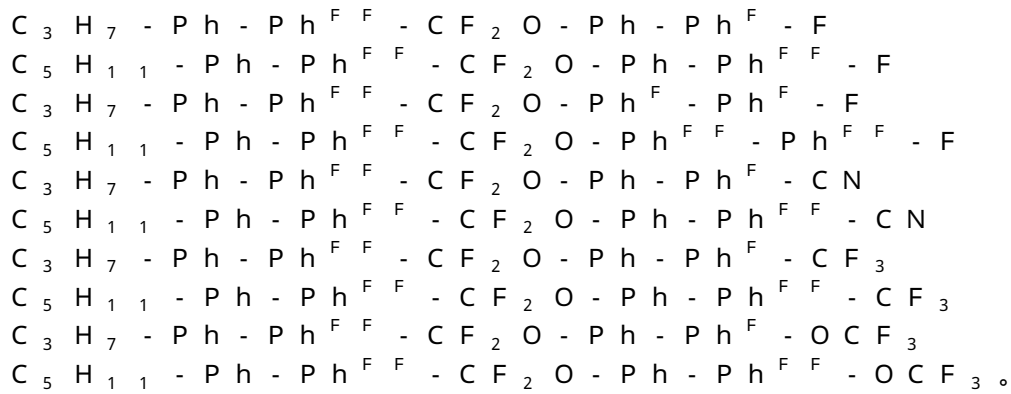
30

40

【0077】

$CH_3 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^F - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^F$

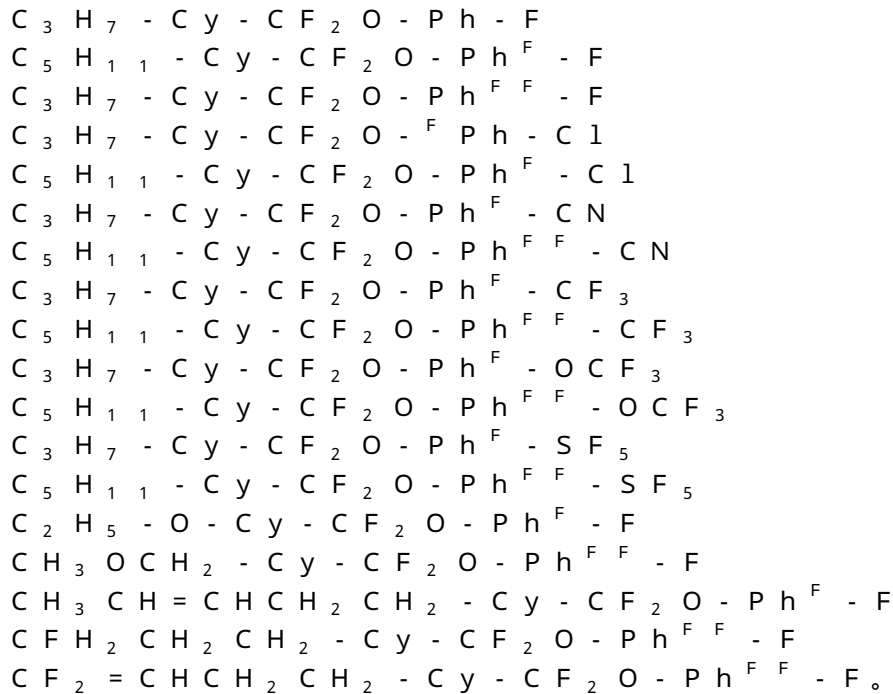
50



10

【0085】

化合物(2a-6)としては、下記化合物が好ましい。

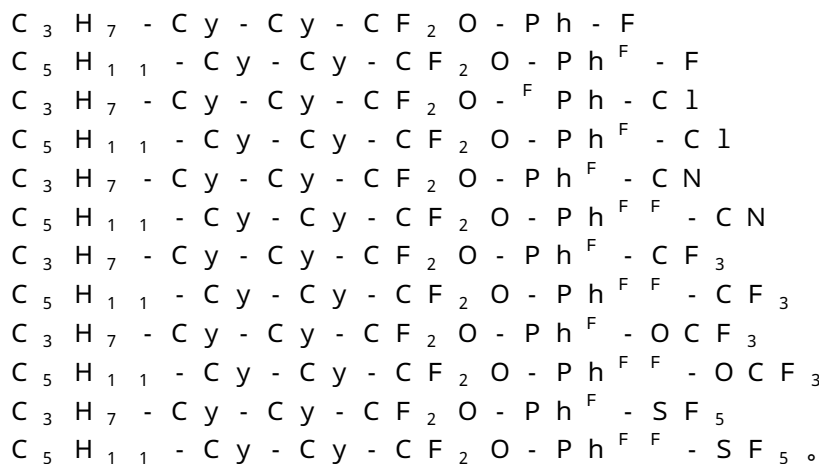


20

30

【0086】

化合物(2a-7)としては、下記化合物が好ましい。

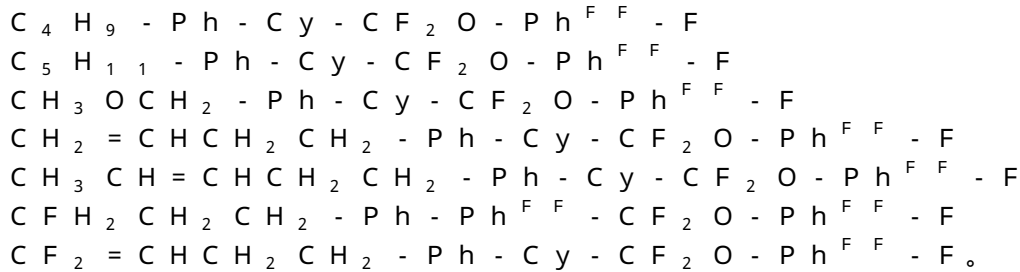


40

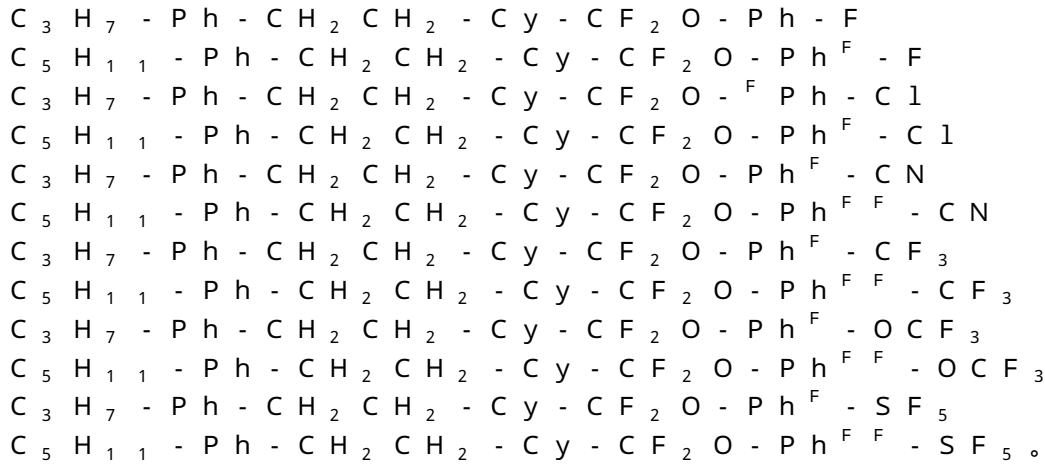
【0087】



50



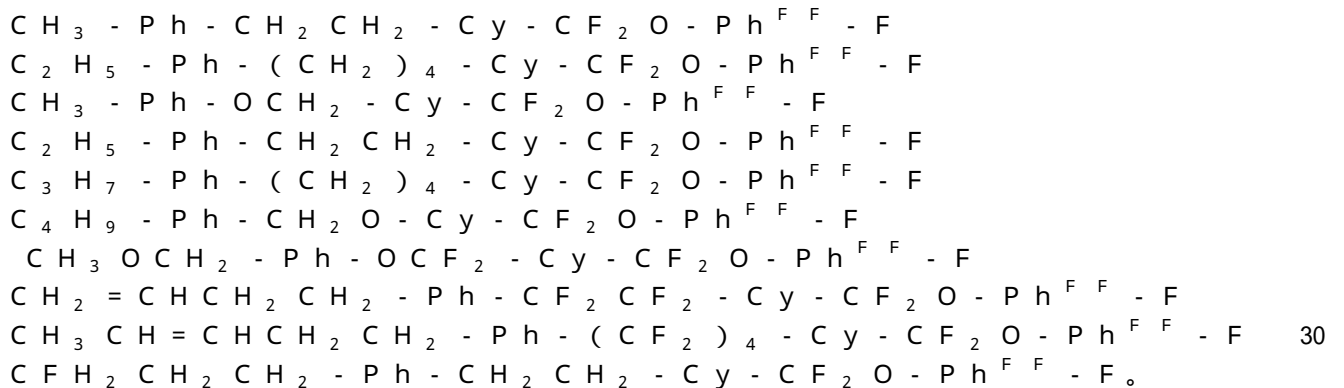
【0092】



10

20

【0093】



30

【0094】



40

【0095】

化合物(2a-8)としては、下記化合物が好ましい。

50

$C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

10

【0096】

$CH_3 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - Cy - Ph^{FF} - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CFH_2 CH_2 CH_2 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CF_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$ 。

20

【0097】

$C_2 H_5 - Cy - Cy^O - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy^{OO} - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy^S - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy^{SS} - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

30

40

【0098】

$CH_3 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$

50

$C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

10

【0103】

$CH_3 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} -$

F

$CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^F$
 $- F$
 $CFH_2 CH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CF_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - Cy - CH_2 CH_2 - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} -$

F。

【0104】

$C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - F$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph - Cl$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - Cl$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - CN$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CN$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - CF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - CF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - OCF_3$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - OCF_3$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F - SF_5$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - SF_5$ 。

30

【0105】

$CH_3 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_2 H_5 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_3 H_7 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_4 H_9 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $C_5 H_{11} - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_3 OCH_2 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} - F$
 $CH_2 = CHCH_2 CH_2 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^{FF} -$

F

$CH_3 CH = CHCH_2 CH_2 - Cy - CH_2 CH_2 - Ph - Cy - CF_2 O - Ph^F$
 $- F$

50

$C F H_2 C H_2 C H_2 - C y - C H_2 C H_2 - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C F_2 = C H C H_2 C H_2 - C y - C H_2 C H_2 - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} -$
 $F。$

【0106】

$C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h - F$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h - C l$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C l$
 $C_3 H_7 - C y - C H_2 C H_2 - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C N$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C N$ 10
 $C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C F_3$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C F_3$
 $C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - O C F_3$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - O C F_3$
 $C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - S F_5$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - S F_5。$

【0107】

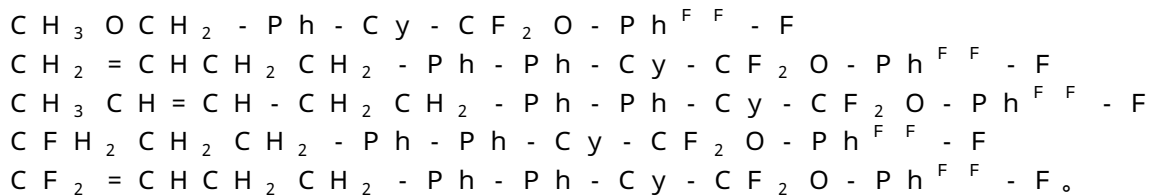
$C H_3 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_2 H_5 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_3 H_7 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$ 20
 $C_4 H_9 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_5 H_{11} - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C H_3 O C H_2 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C H_2 = C H C H_2 H_2 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C H_3 C H = C H C H_2 C H_2 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C F H_2 C H_2 C H_2 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C F_2 = C H C H_2 C H_2 - C y - P h - C H_2 C H_2 - C y - C F_2 O - P h^{F F} -$
 $F。$

【0108】

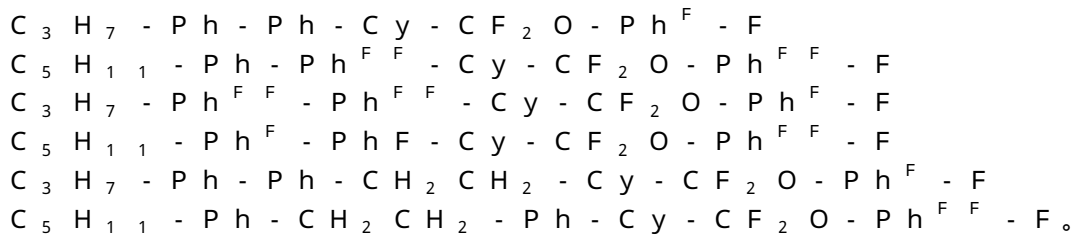
$C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h - F$ 30
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h - C l$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C l$
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C N$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C N$
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C F_3$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - C F_3$
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - O C F_3$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - O C F_3$ 40
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - S F_5$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - S F_5。$

【0109】

$C H_3 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_2 H_5 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C H_3 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_2 H_5 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_3 H_7 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_4 H_9 - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$
 $C_5 H_{11} - P h - P h - C y - C F_2 O - P h^{F F} - F$ 50



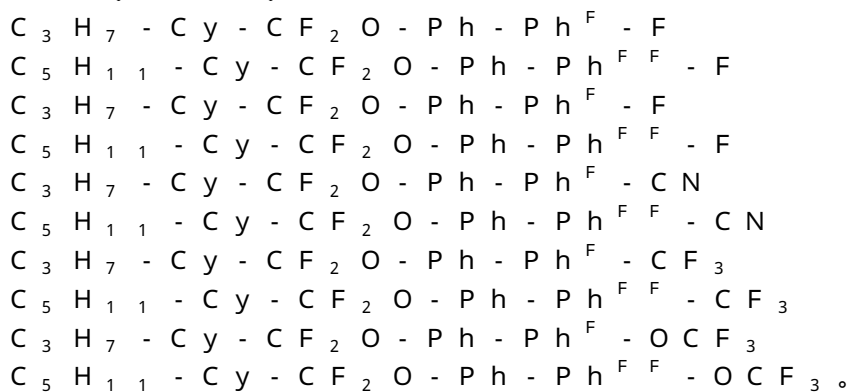
【0110】



10

【0111】

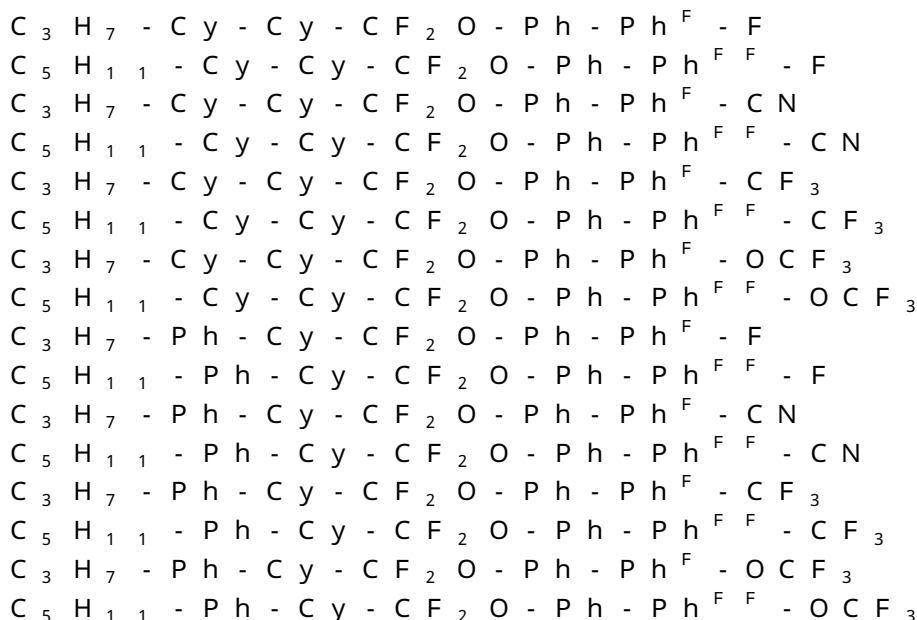
化合物(2a-9)としては、下記化合物が好ましい。



20

【0112】

化合物(2a-10)としては、下記化合物が好ましい。



30

40

【実施例】

【0113】

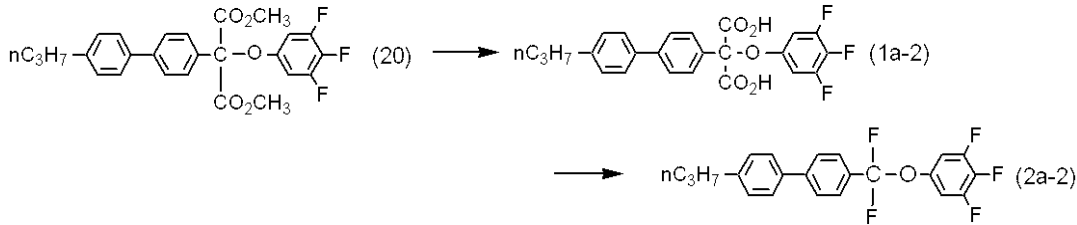
以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。なお、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを20%希釈フッ素ガスと記す。

【0114】

[例1] 化合物(2a-2)の合成例

【0115】

【化 1 1】



【 0 1 1 6】

反応器に化合物(20)(2.5g)を仕込み、水酸化ナトリウム(0.28g)を水(15mL)に溶解した水酸化ナトリウム水溶液(15mL)を加えることによって化合物(1a-2)を得る。ここに、フッ化ナトリウム(0.6g)を加えて攪拌し、氷冷下で20%希釈フッ素ガス(「F」として、化合物(1a-2)の2倍モルに相当する量)を流速10mL/分で導入する。導入終了後、窒素ガスでパージし、水(15mL)を加え、炭酸水素ナトリウムで中和する。粗生成物をヘキサンとエタノールとの混合溶媒(混合比=1/4)を用いて再結晶し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒=ヘキサン)で精製し、化合物(2a-2)(1.2g)を得る。

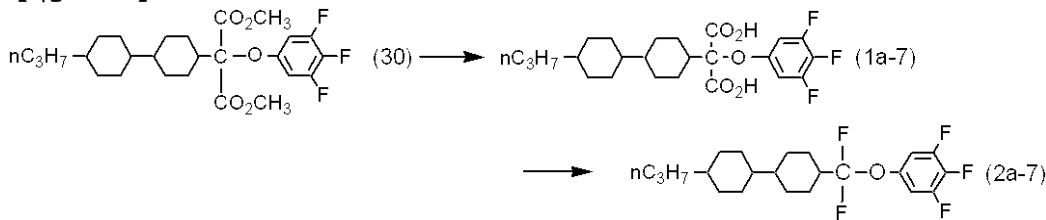
10

【 0 1 1 7】

[例2]化合物(2a-7)の合成例

【 0 1 1 8】

【化 1 2】



20

【 0 1 1 9】

反応器に化合物(30)(1.9g)を仕込み、水酸化ナトリウム(0.22g)を水(12mL)に溶解した水酸化ナトリウム水溶液(12mL)を加えることによって化合物(1a-7)を得る。ここに、フッ化ナトリウム(0.5g)を加えて攪拌し、例1と同様にフッ素化反応および後処理を行い、化合物(2a-7)(0.8g)を得る。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 0】

本発明の製造方法は、複雑な分離操作をすることなく、特別な反応条件、試薬等を必要としないことから、液晶材料として有用なジフルオロメチルエーテル誘導体の工業的に有用な製造方法となりうる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 19/32