

(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
2023年10月26日(26.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/204066 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 41/06 (2006.01) C07C 43/174 (2006.01)
C07C 43/12 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014486

(22) 国際出願日: 2023年4月10日(10.04.2023)

(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 2022-069520 2022年4月20日(20.04.2022) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 星谷 尚亨 (HOSHIYA, Naoyuki); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 濱田 智仁 (HAMADA, Tomohito); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山内 昭佳 (YAMAUCHI, Akiyoshi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 岸川 洋介 (KISHIKAWA, Yosuke); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大

阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

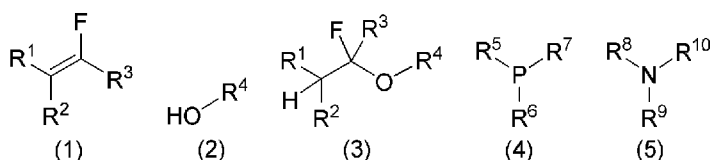
(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUOROETHER

(54) 発明の名称: フルオロエーテルの製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a compound represented by formula (3), the method comprising step A for reacting a compound represented by formula (1) with a compound represented by formula (2) in the presence of at least one selected from the group consisting of a compound represented by formula (4) and a compound represented by formula (5). (In the formulae, R¹-R¹⁰ have the same meanings as the symbols disclosed in the specification.)

(57) 要約: 式(4)で表される化合物、及び式(5)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の存在下で、式(1)で表される化合物を、式(2)で表される化合物と反応させる工程Aを含む、式(3)で表される化合物の製造方法が開示される。(式中、R¹~R¹⁰は、明細書に記載の記号と同じ意味である。)

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：フルオロエーテルの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フルオロエーテルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] α 位炭素がフッ素化されたフルオロエーテル (α -フルオロエーテル) は、冷媒、溶剤、医薬、農薬、機能性材料等として有用である。 α -フルオロエーテルの製造方法は、フッ素含有化合物をエーテル化する方法と、炭化水素エーテルをフッ素化する方法とに大別される。前者の方法は、後者の方法と比べて、温和な反応条件を採用することができること、特殊な装置が不要であること、フッ素導入位置の制御が容易であること等の利点がある。前者の方法としては、例えば、フルオロオレフィンをアルコールと反応させる方法が挙げられる。当該方法には、強塩基を用いる方法として、KOH等を用いる方法1（例えば、特許文献1）、強塩基を用いない方法として、Pd触媒を用いる方法2（例えば、特許文献2）、イオン性液体を用いる方法（例えば、特許文献3）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第3557294号公報

特許文献2：特許第4009724号公報

特許文献3：特開2006-256967号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 方法1は、安全性及び環境負荷等の点で改善の余地がある。方法2は、高コストであり持続が困難である、希少金属Pdを用いる必要がある。方法3は、工業スケールで扱いにくい、高価なイオン性液体を使用する必要がある。

[0005] 本開示は、所定のホスフィン及び／又はアミンを用いる、 α -フルオロエーテルの製造方法を提供することを主な課題とする。

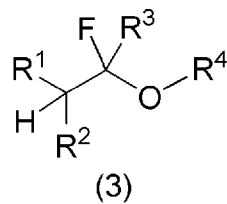
課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、次の態様を含む。

[項 1]

下記式 (3) :

[化1]



(式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R^3 は、フッ素原子、1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

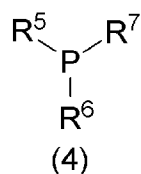
R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成していてもよく、

R^4 は、1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物の製造方法であって、

下記式 (4) :

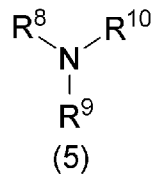
[化2]



(式中、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立して、有機基であり、 R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち任意の 2 つは互いに結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物、及び下記式（５）：

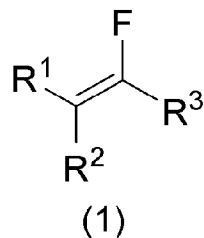
[化3]



（式中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、有機基であり、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の２つ又は３つは互いに結合して環を形成していてもよい。）

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の存在下で、下記式（１）：

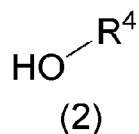
[化4]



（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、前記と同意義である。）

で表される化合物を、下記式（２）：

[化5]



（式中、 R^4 は、前記と同意義である。）

で表される化合物と反応させる工程Ａを含む、製造方法。

[項２]

R^5 、 R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立して、１個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、１個以上の置換基を有していてもよいアリール基、１個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は１個以上の置換基を有していてもよいアリールオキシ基であり、

R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち任意の2つは互いに結合して環を形成していてもよく、

R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の2つ又は3つは互いに結合して環を形成していてもよい、項1に記載の製造方法。

[項3]

式(4)で表される化合物、及び式(5)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の使用量が、式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1モル以下である、項1又は2に記載の製造方法。

[項4]

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基である、項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

[項5]

R^1 及び R^2 のうち、一方が1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、他方がフッ素原子である、項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

[項6]

R^3 がフッ素原子である、項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

[項7]

工程Aが、Pd触媒の非存在下、又は式(1)で表される化合物1モルに対して0モル超0.01モル以下のPd触媒の存在下で実施される、項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

[項8]

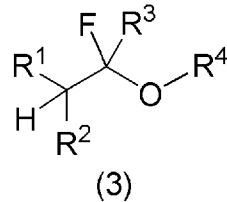
工程Aが、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒、及びアミド系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種の溶媒の存在下で実施

される、項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

[項 9]

下記式 (3) :

[化6]



(式中、

R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R³は、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R²及びR³は互いに結合して環を形成していてもよく、

R⁴は、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物、及び水を含む組成物。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、例えば、所定のホスフィン及び／又はアミンを用いる、 α -フルオロエーテルの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示の前記概要は、本開示の各々の開示された実施形態又は全ての実装を記述することを意図するものではない。本開示の後記説明は、実例の実施形態をより具体的に例示する。

[0009] 本開示のいくつかの箇所では、例示を通してガイダンスが提供され、及びこの例示は、様々な組み合わせにおいて使用できる。それぞれの場合において、例示の群は、非排他的な、及び代表的な群として機能できる。

[0010] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられる。

[0011] 1. 用語

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿って、本開示が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

[0012] 本明細書中、「含有する」は、「から本質的になる」及び「からなる」を包含することを意図して用いられる。

[0013] 特に限定されない限り、本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、室温で実施され得る。本明細書中、室温は、10～40℃の範囲内の温度を意味することができる。

[0014] 本明細書中、「C_{n-m}」（ここで、n及びmは、それぞれ、正の整数であり、n<mである。）は、炭素数がn以上且つm以下であることを表す。

[0015] 本明細書中、「ハロゲン原子」の例は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を包含する。

[0016] 本明細書中、「有機基」とは、1個以上の炭素原子を含有する基を意味する。

当該「有機基」の例は、

1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、

1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、

1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

シアノ基、

アルデヒド基、

カルボキシ基、

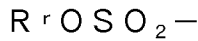
R^rO—、

R^rCO—、

R^rCOO—、

R^rSO₂—、

R^rOCO—、及び



(これらの式中、 R^r は、独立して、

1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、

1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は

1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。)

を包含できる。

[0017] 本明細書中、「炭化水素基」は、飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基であってもよい。「炭化水素基」の例は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基、及びこれら2以上の組合せ（例：アラルキル基）を包含する。

[0018] 本明細書中、「アルキル基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状の C_{1-12} アルキル基を包含し、及びその具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基（例：*n*-プロピル基、イソプロピル基）、ブチル基（例：*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基）、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基を包含する。

[0019] 本明細書中、「アルケニル基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状の C_{2-20} アルケニル基を包含し、及びその具体例は、ビニル基、1-プロペン-1-イル基、2-プロペン-1-イル基、イソプロペニル基、2-ブテン-1-イル基、4-ペンテン-1-イル基、及び5-ヘキセン-1-イル基を包含する。

[0020] 本明細書中、「アルキニル基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状の C_{2-20} アルキニル基を包含し、及びその具体例は、エチニル基、1-プロピン-1-イル基、2-プロピン-1-イル基、4-ペンチン-1-イル基、及び5-ヘキシン-1-イル基を包含する。

[0021] 本明細書中、「シクロアルキル基」の例は、 C_{3-10} シクロアルキル基を包含し、及びその具体例は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基を包含する。

- [0022] 本明細書中、「シクロアルケニル基」の例は、 C_{3-10} シクロアルケニル基を包含し、及びその具体例は、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、及びシクロヘプテニル基を包含する。
- [0023] 本明細書中、「シクロアルカジエニル基」の例は、 C_{4-10} シクロアルカジエニル基を包含し、及びその具体例は、シクロブタジエニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、及びシクロヘプタジエニル基を包含する。
- [0024] 本明細書中、「アリール基」は、単環性又は多環性（例：2環性、3環性、4環性）であることができる。「アリール基」の例は、 C_{6-14} アリール基を包含し、及びその具体例は、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、及び2-アンスリル基を包含する。
- [0025] 本明細書中、「ヘテロアリール基」は、単環性芳香族複素環基（例：5又は6員の単環性芳香族複素環基）、及び芳香族縮合複素環基（例：5～18員の芳香族縮合複素環基）を包含する。
- [0026] 本明細書中、「5又は6員の単環性芳香族複素環基」の例は、ピロリル（例：1-ピロリル、2-ピロリル、3-ピロリル）、フリル（例：2-フリル、3-フリル）、チエニル（例：2-チエニル、3-チエニル）、ピラゾリル（例：1-ピラゾリル、3-ピラゾリル、4-ピラゾリル）、イミダゾリル（例：1-イミダゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル）、イソオキサゾリル（例：3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル）、オキサゾリル（例：2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル）、イソチアゾリル（例：3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル）、チアゾリル（例：2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル）、トリアゾリル（例：1, 2, 3-トリアゾール-4-イル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル）、オキサジアゾリル（例：1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル、1, 2, 4-

オキサジアゾール-5-イル)、チアジアゾリル(例: 1, 2, 4-チアジアゾール-3-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル)、テトラゾリル、ピリジル(例: 2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル)、ピリダジニル(例: 3-ピリダジニル、4-ピリダジニル)、ピリミジニル(例: 2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、5-ピリミジニル)、及びピラジニル等を包含する。

[0027] 本明細書中、「5～18員の芳香族縮合複素環基」の例は、イソインドリル(例: 1-イソインドリル、2-イソインドリル、3-イソインドリル、4-イソインドリル、5-イソインドリル、6-イソインドリル、7-イソインドリル)、インドリル(例: 1-インドリル、2-インドリル、3-インドリル、4-インドリル、5-インドリル、6-インドリル、7-インドリル)、ベンゾ[b]フラニル(例: 2-ベンゾ[b]フラニル、3-ベンゾ[b]フラニル、4-ベンゾ[b]フラニル、5-ベンゾ[b]フラニル、6-ベンゾ[b]フラニル、7-ベンゾ[b]フラニル)、ベンゾ[c]フラニル(例: 1-ベンゾ[c]フラニル、4-ベンゾ[c]フラニル、5-ベンゾ[c]フラニル)、ベンゾ[b]チエニル、(例: 2-ベンゾ[b]チエニル、3-ベンゾ[b]チエニル、4-ベンゾ[b]チエニル、5-ベンゾ[b]チエニル、6-ベンゾ[b]チエニル、7-ベンゾ[b]チエニル)、ベンゾ[c]チエニル(例: 1-ベンゾ[c]チエニル、4-ベンゾ[c]チエニル、5-ベンゾ[c]チエニル)、インダゾリル(例: 1-インダゾリル、2-インダゾリル、3-インダゾリル、4-インダゾリル、5-インダゾリル、6-インダゾリル、7-インダゾリル)、ベンゾイミダゾリル(例: 1-ベンゾイミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、4-ベンゾイミダゾリル、5-ベンゾイミダゾリル)、1, 2-ベンゾイソオキサゾリル(例: 1, 2-ベンゾイソオキサゾール-3-イル、1, 2-ベンゾイソオキサゾール-4-イル、1, 2-ベンゾイソオキサゾール-5-イル、1, 2-ベンゾイソオキサゾール-6-イル、1, 2-ベンゾイソオキサゾール-7-イル)、ベンゾオキサゾリル(例: 2-ベンゾオキサゾリル、4

ーベンゾオキサゾリル、5ーベンゾオキサゾリル、6ーベンゾオキサゾリル、7ーベンゾオキサゾリル)、1,2ーベンゾイソチアゾリル(例:1,2ーベンゾイソチアゾールー3ーイル、1,2ーベンゾイソチアゾールー4ーイル、1,2ーベンゾイソチアゾールー5ーイル、1,2ーベンゾイソチアゾールー6ーイル、1,2ーベンゾイソチアゾールー7ーイル)、ベンゾチアゾリル(例:2ーベンゾチアゾリル、4ーベンゾチアゾリル、5ーベンゾチアゾリル、6ーベンゾチアゾリル、7ーベンゾチアゾリル)、イソキノリル(例:1ーイソキノリル、3ーイソキノリル、4ーイソキノリル、5ーイソキノリル)、キノリル(例:2ーキノリル、3ーキノリル、4ーキノリル、5ーキノリル、8ーキノリル)、シンノリニル(例:3ーシンノリニル、4ーシンノリニル、5ーシンノリニル、6ーシンノリニル、7ーシンノリニル、8ーシンノリニル)、フタラジニル(例:1ーフタラジニル、4ーフタラジニル、5ーフタラジニル、6ーフタラジニル、7ーフタラジニル、8ーフタラジニル)、キナゾリニル(例:2ーキナゾリニル、4ーキナゾリニル、5ーキナゾリニル、6ーキナゾリニル、7ーキナゾリニル、8ーキナゾリニル)、キノキサリニル(例:2ーキノキサリニル、3ーキノキサリニル、5ーキノキサリニル、6ーキノキサリニル、7ーキノキサリニル、8ーキノキサリニル)、ピラゾロ[1,5-a]ピリジル(例:ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー2ーイル、ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー3ーイル、ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー4ーイル、ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー5ーイル、ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー6ーイル、ピラゾロ[1,5-a]ピリジンー7ーイル)、イミダゾ[1,2-a]ピリジル(例:イミダゾ[1,2-a]ピリジンー2ーイル、イミダゾ[1,2-a]ピリジンー3ーイル、イミダゾ[1,2-a]ピリジンー5ーイル、イミダゾ[1,2-a]ピリジンー6ーイル、イミダゾ[1,2-a]ピリジンー7ーイル、及びイミダゾ[1,2-a]ピリジンー8ーイル)等を包含する。

[0028] 本明細書中、「1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基」において、炭化水素基に存在し得るーCH₂ーは、ーOー、ーSー、又はーNHーに

置き換わっていてもよい。当該炭化水素基に置換し得る置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、及びシアノ基を包含する。当該炭化水素基が置換基を有する場合、置換基の数は、1個から置換可能な最大数までの範囲から選択することができ、例えば1個、2個、3個、4個、又は5個であることができる。置換基の数が2個以上の場合、各置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0029] 本明細書中、「1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基」において、置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $R^A O-$ （式中、 R^A はアルキル基又はアリール基である。）、 $(R^B)_2 N-$ （式中、各 R^B は、独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である。）、 $(R^C)_2 P-$ （式中、各 R^C は、独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である。）、及びこれら2以上の組合せ（例：ハロアルコキシ基）を包含する。当該アルキル基が置換基を有する場合、置換基の数は、1個から置換可能な最大数までの範囲から選択することができ、例えば1個、2個、3個、4個、又は5個であることができる。置換基の数が2個以上の場合、各置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0030] 上記「1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基」の例は、1個以上のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基を包含する。1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基を「フルオロアルキル基」と表記する場合がある。「フルオロアルキル基」は、パーフルオロアルキル基であっても非パーフルオロアルキル基であってもよい。「フルオロアルキル基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状のフルオロ C_{1-12} アルキル基を包含し、及びその具体例は、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基（例：パーフルオロ n -プロピル基、パーフルオロイソプロピル基）、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等の、直鎖状又は分岐鎖状のフルオロ C_{1-12} アルキル基を包含する。当該アルキル基は、1個以上の、フッ素原子以外の置換基（例：フルオロアルコキシ基）を有するもの、例えば、 CF_3-O-CF_2- 、 $CF_3-O-CF-$

CF_3)—、 $\text{CF}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—O—CH}(\text{CF}_3)\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—O—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—O—CF}_2\text{—O—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CF}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\text{—}$ 、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CF}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\text{—O—CF}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\text{—}$ 、及び $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—[CF}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\text{—O—}]_2\text{—CF}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\text{—}$ 等を包含する。

[0031] 本明細書中、「1個以上の置換基を有していてもよいアリール基」において、置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、 $\text{R}^{\text{A}}\text{O—}$ （式中、 R^{A} はアルキル基又はアリール基である。）、 $(\text{R}^{\text{B}})_2\text{N—}$ （式中、各 R^{B} は、独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である。）、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{P—}$ （式中、各 R^{C} は、独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である。）、及びこれら2以上の組合せ（例：ハロアルキル基）を包含する。当該アリール基が置換基を有する場合、置換基の数は、1個から置換可能な最大数までの範囲から選択することができ、例えば1個、2個、3個、4個、又は5個であることができる。置換基の数が2個以上の場合、各置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0032] 本明細書中、「アルコキシ基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状の C_{1-12} アルコキシ基を包含し、及びその具体例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（例： n -プロポキシ基、イソプロポキシ基）、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、及びヘキシルオキシ基を包含する。

[0033] 本明細書中、「1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基」において、置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びこれら2以上の組合せ（例：ハロアルキル基、ハロアルコキシ基）を包含する。当該アルコキシ基が置換基を有する場合、置換基の数は、1個から置換可能な最大数までの範囲から選択することができ、例えば1個、2個、3個、4個、又は5個であることができる。置換基の数が2個以上の

場合、各置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0034] 上記「1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基」の例は、1個以上のフッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基を包含する。1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基を「フルオロアルコキシ基」と表記する場合がある。「フルオロアルコキシ基」は、パーフルオロアルコキシ基であっても非パーフルオロアルコキシ基であってもよい。「フルオロアルコキシ基」の例は、直鎖状又は分岐鎖状のフルオロ C_{1-12} アルコキシ基を包含し、及びその具体例は、パーフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基（例：パーフルオロ n -プロポキシ基、パーフルオロイソプロポキシ基）、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロペンチルオキシ基、及びパーフルオロヘキシルオキシ基等の、直鎖状又は分岐鎖状のフルオロ C_{1-12} アルコキシ基を包含する。当該アルコキシ基は、1個以上の、フッ素原子以外の置換基（例：フルオロアルコキシ基）を有するもの、例えば、 CF_3-O-CF_2-O- 、 $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-O-CH_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-CH_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-$ 、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-[CF(CF_3)-CF_2-O-]_2-$ 、及び $CF_3-CF_2-CF_2-O-[CF(CF_3)-CF_2-O-]_3-$ 等を包含する。

[0035] 本明細書中、「アリールオキシ基」の例は、 C_{6-12} アリールオキシ基を包含し、及びその具体例は、フェノキシ基、及びナフトキシ基等を包含する。

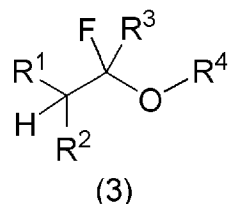
[0036] 本明細書中、「1個以上の置換基を有してもよいアリールオキシ基」において、置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、及びこれら2以上の組合せ（例：ハロアルキル基、ハロアルコキシ基）を包含する。当該アリールオキシ基が置換基を有する場合、置換基の数は、1個から置換可能な最大数までの範囲から選択することができ、例えば1個、2個、3個、4個、又は5個であることができる。置換基の数が2

個以上の場合、各置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0037] 2. α -フルオロエーテルの製造方法

本開示の一実施形態において、下記式（3）：

[化7]



（式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

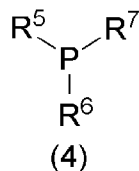
R^3 は、フッ素原子、1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成していてもよく、

R^4 は、1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は 1 個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。）

で表される化合物の製造方法は、下記式（4）：

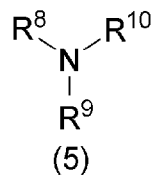
[化8]



（式中、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立して、有機基であり、 R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち任意の 2 つは互いに結合して環を形成していてもよい。）

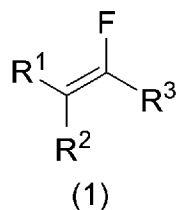
で表される化合物、及び下記式（5）：

[化9]



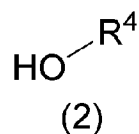
(式中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、有機基であり、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の2つは互いに結合して環を形成していてもよい。) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の存在下で、下記式(1)：

[化10]



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、前記と同意義である。) で表される化合物を、下記式(2)：

[化11]



(式中、 R^4 は、前記と同意義である。) で表される化合物と反応させる工程Aを含む。

[0038] [式(1)で表される化合物]

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であることが好ましく、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であることがより好ましく、フッ素原子、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基であることが更に好ましい。

[0039] R^1 及び R^2 の両方がハロゲン原子（例えば、一方が塩素原子又は臭素原子、他方がフッ素原子）であってもよく、 R^1 及び R^2 の両方が、1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であってもよいが、 R^1 及び R^2 のうち、一方が 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、他方がフッ素原子であることが好ましい。特に、 R^1 及び R^2 のうち、一方が 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基であり、他方がフッ素原子であることが好ましい。

[0040] R^1 又は R^2 が「1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基」である場合、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基等のフルオロ C_{1-10} アルキル基、又は、 CF_3-O-CF_2- 、 $CF_3-O-(CF_2)_2-$ 等の（フルオロ C_{1-4} アルコキシ）フルオロ C_{1-4} アルキル基が好ましい。 R^1 又は R^2 が「1 個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基」である場合、トリフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブトキシ基等のフルオロ C_{1-10} アルコキシ基、又は、 CF_3-O-CF_2-O- 、 $CF_3-O-(CF_2)_2-O-$ 等の（フルオロ C_{1-4} アルコキシ）フルオロ C_{1-4} アルコキシ基が好ましい。

[0041] R^3 は、好ましくはフッ素原子、又は 1 個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基であり、より好ましくはフッ素原子、フルオロ C_{1-10} アルキル基、又は（フルオロ C_{1-4} アルコキシ）フルオロ C_{1-4} アルキル基であり、更に好ましくはフッ素原子である。

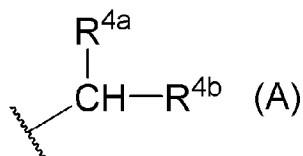
[0042] R^2 及び R^3 が互いに結合して環を形成する場合、当該環としては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等が挙げられる。当該環は、1 個以上の置換基（例：フッ素原子等のハロゲン原子）を有していてもよい。

[0043] [式（2）で表される化合物]

R^4 の好適な一例としては、1 個以上の置換基を有していてもよいアルキル

基が挙げられ、下記式（A）：

[化12]



（式中、 R^{4a} 及び R^{4b} は、それぞれ独立して、水素原子、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、波線はヒドロキシ基との結合点を示す。）

で表される基であることがより好ましい。

[0044] 式（A）で表される基は、下記（A-1）～（A-5）のいずれかであってもよい：

（A-1） R^{4a} 及び R^{4b} の両方が水素原子である、

（A-2） R^{4a} が水素原子であり、 R^{4b} が1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である、

（A-3） R^{4a} 及び R^{4b} の両方が、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基である、

（A-4） R^{4a} が1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基であり、 R^{4b} が1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である、

（A-5） R^{4a} 及び R^{4b} の両方が、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。

R^{4a} 及び／又は R^{4b} がアルキル基である場合、当該アルキル基は、例えば、 C_{1-10} アルキル基であってもよく、ハロゲン原子（例：フッ素原子）、 $\text{R}^{\text{A}}\text{O}-$ 、 $(\text{R}^{\text{B}})_2\text{N}-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{P}-$ 、アリール基（例：フェニル基等の C_{6-12} アリール基）、及びこれら2以上の組合せから選択される1個以上（例：1個、2個、3個、4個、5個）の置換基で置換されていてもよい。 R^{4a} 及び／又は R^{4b} がアリール基である場合、当該アリール基は、例えば、フェニル基等の C_{6-12} アルキル基であってもよく、ハロゲン原子、アルキル基（例： C_1

$-_{10}$ アルキル基)、 $R^A O-$ 、 $(R^B)_2 N-$ 、 $(R^C)_2 P-$ 、及びこれら2以上の組合せから選択される1個以上(例: 1個、2個、3個、4個、5個)の置換基で置換されていてもよい。

[0045] R^4 の好適な別の例としては、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基が挙げられ、1個以上の置換基を有していてもよい C_{6-12} アリール基であることがより好ましく、1個以上の置換基を有していてもよいフェニル基であることが更に好ましい。当該アリール基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(例: C_{1-10} アルキル基)、 $R^A O-$ 、 $(R^B)_2 N-$ 、 $(R^C)_2 P-$ 、及びこれら2以上の組合せから選択される1個以上(例: 1個、2個、3個、4個、5個)の置換基で置換されていてもよい。

[0046] 式(2)で表される化合物の使用量は、特に制限されないが、式(1)で表される化合物1モルに対して、例えば、0.1モル以上、0.2モル以上、0.3モル以上、0.4モル以上、又は0.5モル以上であってもよく、5モル以下、4モル以下、3モル以下、2モル以下、1.5モル以下、又は1モル以下であってもよく、略等モル、例えば0.5~1.5モルの範囲内であってもよい。

[0047] [式(4)で表される化合物]

R^5 、 R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立して、1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基(例: フリル基、チエニル基)、又は R^X-O- (式中、 R^X は1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基である。)であることが好ましく、1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基、又は R^X-O- であることがより好ましく、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリールオキシ基であることが更に好ましく、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、1個以上の置換基を有していてもよい

もよいアルコキシ基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリールオキシ基であることが更により好ましく、1個以上の置換基を有していてもよい C_{1-6} アルキル基、1個以上の置換基を有していてもよい C_{6-12} アリール基（例：フェニル基、トリル基、ビフェニル基）、1個以上の置換基を有していてもよい C_{1-6} アルコキシ基、又は1個以上の置換基を有していてもよい C_{6-12} アリールオキシ基（例：フェノキシ基）であることが特に好ましい。前記置換基の好適な例は、ハロゲン原子、 $R^A O-$ 、及び $(R^C)_2 P-$ を包含し、さらに好適な例は、メトキシ基等の C_{1-4} アルコキシ基、及びジフェニルホスフィノ基等のジ C_{6-12} アリールホスフィノ基を包含する。

[0048] R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち任意の2つが互いに結合して環を形成する場合、当該環としては、例えば、ホスフェタン、ホスホラン、ホスホリナン、ホスフェパン等が挙げられる。

[0049] 式（4）で表される化合物は、遷移金属（例： Pd ）に配位可能なホスフィン配位子であってもよいが、本開示の製造方法は、遷移金属が存在しない又は実質的に存在しない条件で好適に実施し得る。

[0050] 式（4）で表される化合物としては、例えば、トリ- n -ブチルホスフィン、トリ- t -ブチルホスフィン、ジ- t -ブチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、2-（ジ- t -ブチルホスフィノ）ビフェニル、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン、1, 6-ビス（ジフェニルホスフィノ）ヘキサン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル（2', 4', 6'-トリイソプロピル-[1, 1'-ビフェニル]-2-イル）ホスフィン（XPhos）、トリフェニルホスフィン、4-（ジメチルアミノ）フェニルジフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリス（4-フルオロフェニル）ホスフィン、トリス[3, 5-ビス（トリフルオ

ロメチル) フェニル] ホスフィン、トリス (4-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (2, 6-ジメトキシフェニル) ホスフィン、2- (ジフェニルホスフィノ) ビフェニル、2-ジフェニルホスフィノ-2'-メトキシ-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル、ビス [2- (ジフェニルホスフィノ) フェニル] エーテル、トリ (2-フリル) ホスフィン、トリ (2-チエニル) ホスフィン、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等が挙げられる。

[0051] [式 (5) で表される化合物]

R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基又は1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基 (例: ピリジル基) であることが好ましく、1個以上の置換基を有していてもよい炭化水素基であることがより好ましく、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であることが更に好ましく、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であることが更により好ましく、1個以上の置換基を有していてもよい C_{1-6} アルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよい C_{6-12} アリール基 (例: フェニル基) であることが特に好ましい。前記置換基の好適な例は、 $R^A O-$ 、 $(R^B)_2 N-$ 、及び $(R^C)_2 P-$ を包含し、さらに好適な例は、メトキシ基等の C_{1-4} アルコキシ基、ジメチルアミノ等のジ C_{1-4} アルキルアミノ基、及びジフェニルホスフィノ基等のジ C_{6-12} アリールホスフィノ基を包含する。

[0052] R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の2つ又は3つが互いに結合して環を形成する場合、当該環としては、例えば、ピリジン、イミダゾール、モルホリン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセン等が挙げられる。

[0053] 式 (5) で表される化合物は、遷移金属 (例: Pd) に配位可能なアミン配位子であってもよいが、本開示の製造方法は、遷移金属が存在しない又は

実質的に存在しない条件で実施し得る。

[0054] 式(5)で表される化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1-メチルイミダゾール、N, N, N-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N, N-テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N, N-テトラメチル-1, 4-ジアミノブタン、1-(ジフェニルホスフィノ)-N, N-ジメチル-2-プロパンアミン、ジアザビスクロノネン、ジアザビスクロウンデセン等が挙げられる。

[0055] 式(4)で表される化合物及び式(5)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の使用量は、特に制限されないが、触媒量であることが好ましい。具体的には、当該使用量は、式(1)で表される化合物1モルに対して、0.5モル以下であることが好ましく、0.4モル以下であることがより好ましく、0.3モル以下であることがさらに好ましく、0.2モル以下であることがさらにより好ましく、0.1モル以下であることが特に好ましい。当該使用量は、例えば、式(1)で表される化合物1モルに対して、0.0001モル以上、0.0005モル以上、又は0.001モル以上であってもよく、0.0001~0.5モルの範囲内、0.0005~0.2モルの範囲内、又は0.001~0.1モルの範囲内であってもよい。

[0056] [溶媒]

工程Aは、溶媒の存在下で実施することが好ましい。当該溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、スルホキシド系溶媒等が挙げられる。

[0057] 炭化水素系溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0058] ハロゲン系溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ク

ロロホルム、クロロベンゼン等が挙げられる。

[0059] エーテル系溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル（DME）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0060] ニトリル系溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。

[0061] アミド系溶媒としては、例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0062] ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0063] スルホキシド系溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0064] これらの溶媒のうち、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒、及びアミド系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0065] 当該溶媒の使用量は、特に制限されないが、式（2）で表される化合物 1 mmol に対して、例えば、0.1 mL 以上、0.15 mL 以上、0.2 mL 以上、0.25 mL 以上、0.5 mL 以上、1 mL 以上、又は 1.5 mL 以上であってもよく、5 mL 以下、3 mL 以下、2.5 mL 以下、又は 2 mL 以下であってもよく、0.2 mL ~ 3 mL の範囲内であってもよい。

[0066] [遷移金属触媒]

工程 A は、遷移金属触媒の非存在下、又は式（1）で表される化合物 1 モルに対して 0 モル超 0.01 モル以下の遷移金属触媒の存在下で実施されることが好ましい。遷移金属触媒としては、例えば、Pd 等が挙げられる。一実施形態において、工程 A は、Pd 触媒の非存在下、又は式（1）で表され

る化合物 1 モルに対して 0 モル超 0. 0 1 モル以下の Pd 触媒の存在下で実施されることが好ましい。

[0067] [無機塩基]

工程 A は、無機塩基の非存在下、又は式 (2) で表される化合物 1 モルに対して 0 モル超 2 モル以下の無機塩基の存在下で実施されることが好ましい。無機塩基としては、例えば、KOH、NaOH 等のアルカリ金属水酸化物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。一実施形態において、工程 A は、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の非存在下、或いは式 (2) で表される化合物 1 モルに対して 0 モル超 2 モル以下のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の存在下で実施されることが好ましい。

[0068] [イオン性液体]

工程 A は、イオン性液体の非存在下、又は式 (1) で表される化合物 1 モルに対して 0 mL 超 0. 1 mL 未満のイオン性液体の存在下で実施されることが好ましい。イオン性液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム クロリド等のイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。一実施形態において、工程 A は、イミダゾリウム塩又はピリジニウム塩の非存在下、或いは式 (1) で表される化合物 1 モルに対して 0 mL 超 0. 1 mL 未満のイミダゾリウム塩又はピリジニウム塩の存在下で実施されることが好ましい。

[0069] [反応温度及び反応時間]

工程 A の反応温度及び反応時間は、反応が進行する限り、特に制限されない。反応温度は、例えば 0℃～60℃であることができる。反応時間は、例えば 10 分～72 時間の範囲内、好ましくは 15 分～48 時間の範囲内である。

[0070] 3. 組成物

本開示の一実施形態に係る組成物は、式 (3) で表される化合物、及び水

を含有する。式（３）で表される化合物の含有量は、特に制限されないが、組成物１００質量部に対して、例えば、６０質量部以上、６５質量部以上、７０質量部以上、又は７３質量部以上であってもよく、１００質量部未満、９９．９質量部以下、９９．９質量部以下、９９質量部以下、又は９５質量部以下であってもよく、６０～９５質量部の範囲内であってもよい。当該含有量は、例えば、¹H-NMR、ガスクロマトグラフィー（GC）、又はガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）により測定することができる。

[0071] 水の含有量は、特に制限されないが、組成物１００質量部又は式（３）で表される化合物１００質量部に対して、例えば、０．３質量部以下、０．２質量部、０．１質量部以下、０．０５質量部以下、０．０２質量部以下、０．０１質量部以下、又は０．００１質量部以下であってもよく、０質量部超、０．０００１質量部以上、０．０００２質量部以上、又は０．０００３質量部以上であってもよく、０．０００３～０．００１質量部の範囲内であってもよい。当該含有量は、例えば、カールフィッシャー法により測定することができる。

[0072] 組成物Ａは、さらに他の任意の成分を含有してもよい。他の任意の成分の例は、工程Ａの反応の副生物を包含し得る。

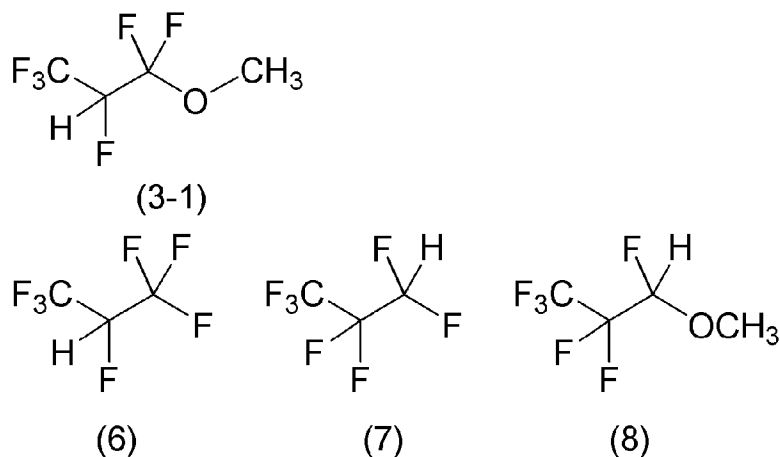
実施例

[0073] 以下、実施例によって本開示の一実施態様を更に詳細に説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

[0074] 窒素雰囲気下で、３０ｍＬ容の耐圧容器にトリフェニルホスフィン ２．０ｍｇ、メタノール １．１７ｇ、及びアセトニトリル １８ｍＬを加えた。当該容器を０℃で減圧し、１，１，１，２，３，３-ヘキサフルオロプロペン ５ｇを当該容器に加え、室温で１９時間攪拌した。当該容器に内部標準物質のヘキサフルオロベンゼン ２００ｍｇを加え、¹⁹F-NMRで解析したところ、式（３-１）に示されるフルオロエーテルが８９％の収率で生成した。パーフルオロヘキサンで抽出後、溶媒を留去することで、９０％

の収率で式（３－１）を得た。ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、式（６）、（７）、及び（８）で表される化合物が合計で２７質量％含まれていた。カールフィッシャーで測定した水分値は、６．６ｐｐｍであった。

[化13]



[0075] トリフェニルホスフィンの代わりに表１に示す触媒を用いて同様に操作し、室温で１９時間攪拌することにより、表１の収率で式（３－１）のフルオロエーテルが生成した。

[0076] [表1]

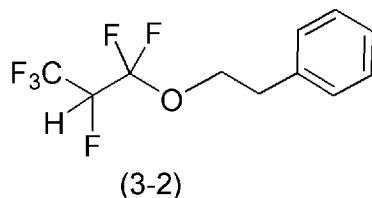
触媒	触媒量（メタノールに対する等量）	化合物（３－１）の収率
n B u ₃ P	0. 0005	95%
C y ₃ P	0. 0005	93%
t B u ₃ P	0. 0005	93%
P E t P h ₂	0. 0005	99%
(o - C H ₃ C ₆ H ₄) ₃ P	0. 0003	61%
P h ₂ P (C H ₂) ₄ P P h ₂	0. 000075	97%
(E t O) ₃ P	0. 01	87%
４－ジメチルアミノピリジン	0. 0005	95%

[0077] 表１中、n B uはノルマルブチル、C yはシクロヘキシル、t B uはtert - ブチル、E tはエチル、P hはフェニルを意味する。

[0078] トリフェニルホスフィン ４３．７ｍｇ、２－フェニルエタン－１－オール ２．２４ｇ、１，１，１，２，３，３－ヘキサフルオロプロペン ２．５ｇ、及びアセトニトリル ９ｍＬを用いて同様に操作し、室温で１７時間

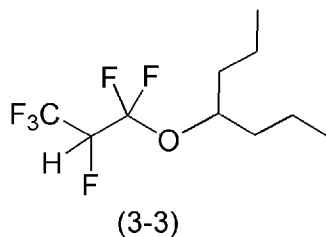
攪拌することにより式（３－２）のフルオロエーテルが７６％の収率で生成した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製後、８０％の収率で式（３－２）のフルオロエーテルを得た。カールフィッシャーにより測定した水分値は、３．９ｐｐｍであった。

[化14]



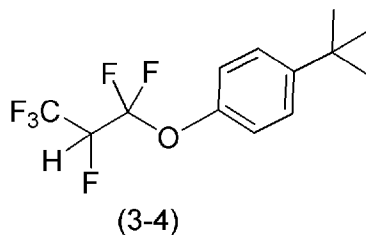
[0079] トリフェニルホスフィン ４８．１ｍｇ、ヘプタン－４－オール ２．１３ｇ、１，１，１，２，３，３－ヘキサフルオロプロペン ３．０３ｇ、及びアセトニトリル ９ｍＬを用いて同様に操作し、５０℃で２２時間攪拌後、溶媒を取り除くことで、式（３－３）のフルオロエーテルが３８％の収率で生成した。カールフィッシャーで測定した水分値は、９３ｐｐｍであった。

[化15]



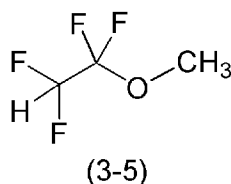
[0080] トリフェニルホスフィン ４８．１ｍｇ、４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェノール ２．７６ｇ、１，１，１，２，３，３－ヘキサフルオロプロペン ３．０３ｇ、及びアセトニトリル ９ｍＬを用いて同様に操作し、５０℃で２２時間攪拌することにより式（３－４）のフルオロエーテルが９７％の収率で生成した。

[化16]



[0081] 窒素雰囲気下で、30 mL容の耐圧容器にトリ-tert-ブチルホスフィン 66.8 mg、メタノール 1.17 g、及びアセトニトリル 18 mLを加えた。当該容器を0℃で減圧し、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン 3.30 gを当該容器に加え、室温で36時間攪拌した。当該容器に内部標準物質のヘキサフルオロベンゼン 200 mgを加え、¹⁹F NMRで解析したところ、式(3-5)に示されるフルオロエーテルが79%の収率で生成した。

[化17]

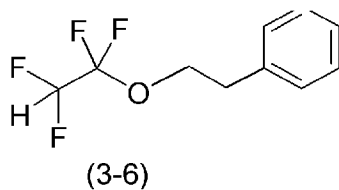


[0082] トリ-tert-ブチルホスフィンの代わりに4-ジメチルアミノピリジン 20.2 mgを用いて同様に操作し、室温で36時間攪拌することにより、式(3-5)のフルオロエーテルが99%の収率で生成した。

[0083] 窒素雰囲気下で、30 mL容の耐圧容器にジメチルフェニルホスフィン 38.0 mg、2-フェニルエタン-1-オール 2.24 g、及びアセトニトリル 9 mLを加えた。当該容器を0℃で減圧し、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン 1.83 gを当該容器に加え、50℃で24時間攪拌した。当該容器に内部標準物質のヘキサフルオロベンゼン 161 mgを加え、¹⁹F NMRで解析したところ、式(3-6)に示されるフルオロエーテルが98%の収率で生成した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、95%の収率で式(3-6)に示されるフルオロエーテルを得た。

。カールフィッシャーによる水分値の測定値は、0.13%であった。

[化18]

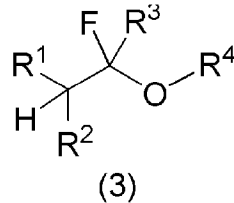


[0084] ジメチルフェニルホスフィンの代わりに4-ジメチルアミノピリジン 3.6 mgを用いて同様に操作し、50℃で24時間攪拌することにより、式(3-6)のフルオロエーテルが96%の収率で生成した。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（3）：

[化1]



（式中、

R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R³は、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

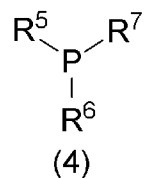
R²及びR³は互いに結合して環を形成していてもよく、

R⁴は、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。）

で表される化合物の製造方法であって、

下記式（4）：

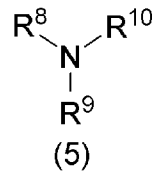
[化2]



（式中、R⁵、R⁶、及びR⁷は、それぞれ独立して、有機基であり、R⁵、R⁶、及びR⁷のうち任意の2つは互いに結合して環を形成していてもよい。）

で表される化合物、及び下記式（5）：

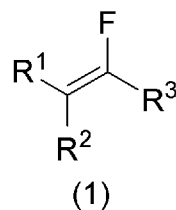
[化3]



(式中、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、有機基であり、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の2つ又は3つは互いに結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の存在下で、下記式(1)：

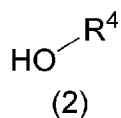
[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、前記と同意義である。)

で表される化合物を、下記式(2)：

[化5]



(式中、 R^4 は、前記と同意義である。)

で表される化合物と反応させる工程Aを含む、製造方法。

[請求項2]

R^5 、 R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立して、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリールオキシ基であり、 R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち任意の2つは互いに結合して環を形成していてもよく、

R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立して、1個以上の置換基を有

していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基であり、

R^8 、 R^9 、及び R^{10} のうち任意の2つ又は3つは互いに結合して環を形成していてもよい、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 式(4)で表される化合物、及び式(5)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の使用量が、式(1)で表される化合物1モルに対して、0.1モル以下である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項5] R^1 及び R^2 のうち、一方が1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、他方がフッ素原子である、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

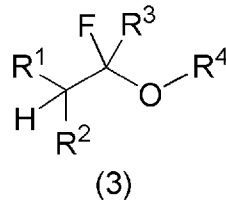
[請求項6] R^3 がフッ素原子である、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 工程Aが、Pd触媒の非存在下、又は式(1)で表される化合物1モルに対して0モル超0.01モル以下のPd触媒の存在下で実施される、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 工程Aが、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒、及びアミド系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種の溶媒の存在下で実施される、請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 下記式(3)：

[化6]



(式中、

R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R³は、フッ素原子、1個以上のフッ素原子で置換されているアルキル基、又は1個以上のフッ素原子で置換されているアルコキシ基であり、

R²及びR³は互いに結合して環を形成していてもよく、

R⁴は、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、又は1個以上の置換基を有していてもよいアリール基である。)

で表される化合物、及び水を含有する組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 41/06**(2006.01)i; **C07C 43/12**(2006.01)i; **C07C 43/174**(2006.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i

FI: C07C41/06; C07C43/12; C07C43/174; 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)

C07C41/06; C07C43/12; C07C43/174; C07B61/00

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109608311 A (XIAN MODERN CHEMISTRY RES INST) 12 April 2019 (2019-04-12) example 1	1-9
X	JP 2005-047856 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 24 February 2005 (2005-02-24) example 1, paragraphs [0014], [0015]	1-9
X	CN 108101753 A (JUHUA GROUP TECHNOLOGY CENTER) 01 June 2018 (2018-06-01) example 3	1-9
X	CN 113511961 A (ZHEJIANG JUHUA TECHNOLOGY CENTER CO., LTD.) 19 October 2021 (2021-10-19) example 1	1-2, 4-9
X	JP 2007-039376 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 15 February 2007 (2007-02-15) claim 1, example 3	1-2, 4-9
A	JP CENTRAL GLASS CO LTD A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 16 July 2002 (2002-07-16) entire text	1-9



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

13 June 2023

Date of mailing of the international search report

27 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/014486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109608311	A	12 April 2019	(Family: none)	
JP	2005-047856	A	24 February 2005	(Family: none)	
CN	108101753	A	01 June 2018	(Family: none)	
CN	113511961	A	19 October 2021	(Family: none)	
JP	2007-039376	A	15 February 2007	(Family: none)	
JP	2002-201152	A	16 July 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 41/06(2006.01)i; C07C 43/12(2006.01)i; C07C 43/174(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i FI: C07C41/06; C07C43/12; C07C43/174; 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）） C07C41/06; C07C43/12; C07C43/174; C07B61/00										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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）										
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								
X	CN 109608311 A (XIAN MODERN CHEMISTRY RES INST) 12.04.2019 (2019 - 04 - 12) 実施例 1	1-9								
X	JP 2005-047856 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 24.02.2005 (2005 - 02 - 24) 実施例 1、[0014][0015]	1-9								
X	CN 108101753 A (JUHUA GROUP TECHNOLOGY CENTER) 01.06.2018 (2018 - 06 - 01) 実施例 3	1-9								
X	CN 113511961 A (ZHEJIANG JUHUA TECHNOLOGY CENTER CO., LTD.) 19.10.2021 (2021 - 10 - 19) 実施例 1	1-2, 4-9								
X	JP 2007-039376 A (セントラル硝子株式会社) 15.02.2007 (2007 - 02 - 15) 実施例 1、請求項 3	1-2, 4-9								
A	JP 2002-201152 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 16.07.2002 (2002 - 07 - 16) 全文	1-9								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 13.06.2023	国際調査報告の発送日 27.06.2023									
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） 三須 大樹 4H 7883 電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014486

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	109608311	A	12.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2005-047856	A	24.02.2005	(ファミリーなし)	
CN	108101753	A	01.06.2018	(ファミリーなし)	
CN	113511961	A	19.10.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-039376	A	15.02.2007	(ファミリーなし)	
JP	2002-201152	A	16.07.2002	(ファミリーなし)	