

(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2006-143589

(P2006-143589A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C07C 309/22	(2006.01)	C O 7 C 309/22	4 H O O 6
C07C 309/80	(2006.01)	C O 7 C 309/80	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-119874 (P2003-119874)	(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
(22) 出願日	平成15年4月24日 (2003.4.24)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造上の困難性を解決し、効率的且つ安価に、様々な分子構造を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物を得る方法を提供する。

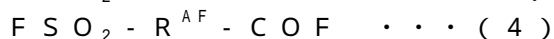
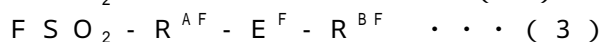
【解決手段】 $R^B - E - R^A - S - S - R^A - E - R^B$ を酸化して $XSO_2 - R^A - E - R^B$ (2) とし、液相中でフッ素と反応させて $F SO_2 - R^{AF} - E^F - R^{BF}$ とし、さらに、分解して $F SO_2 - R^{AF} - COF$ を得る含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。ただし、 R^A は2価有機基； R^{AF} は2価有機基等； R^B は1価有機基； R^{BF} は1価有機基等； E は $-COOCH_2-$ ； E^F は $-COOCF_2-$ ； X はハロゲン原子を示す。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式(1)で表される化合物を酸化して下式(2)で表される化合物とし、
該式(2)で表される化合物のXがフッ素原子である場合にはそのまま、またはXがフッ素原子以外のハロゲン原子である場合にはXをフッ素原子に置換し、つぎに該Xがフッ素原子である該式(2)で表される化合物を液相中でフッ素と反応させて下式(3)で表される化合物とし、さらに、該式(3)で表される化合物を分解して下式(4)で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。



(式中、 R^A は、2価有機基を示す。

R^B は、1価有機基を示す。

Eは、 $-COOCH_2-$ を表わし、Eのケト基を形成する炭素原子は R^A に結合するかまたは R^B に結合する。

Xは、ハロゲン原子を示す。

R^{AF} は、 R^A と同一の2価有機基または R^A がフッ素化された2価有機基を示す。

R^{BF} は、 R^B と同一の1価有機基または R^B がフッ素化された1価有機基を示す。

E^F は、 $-COOCF_2-$ を表し、Eのケト基を形成する炭素原子は R^{AF} と結合するか、または R^{BF} と結合する。)

【請求項 2】

式(2)で表される化合物のフッ素含量が30質量%以上である請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

式(2)で表される化合物の分子量が200~1300である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項 4】

R^{AF} が、ペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(部分ハロゲン2価飽和炭化水素)基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素)基、およびペルフルオロ(部分ハロゲン(ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素))基からなる群より選ばれる2価有機基であり、 R^{BF} が、ペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(部分ハロゲン1価飽和炭化水素)基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)基、およびペルフルオロ(部分ハロゲン(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素))基からなる群より選ばれる1価有機基である請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

式(1)で表される化合物が、下式(5)で表される化合物と下式(6)で表される化合物を反応させて得た化合物である請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。



(式中、 R^A および R^B は前記と同じ意味を示し、 E^1 と E^2 は一方が $-COY$ であり、他方が $-CH_2OH$ を示し、Yはハロゲン原子または水酸基を示す。)

【請求項 6】

式(3)で表される化合物を分解して式(4)で表される化合物を得るとともに、下式(7)で表される化合物を得る請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。



(式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。)

【請求項 7】

該式(6)で表される化合物として、式(3)で表される化合物を分解して得られる式(7)で表される化合物、または式(7)を還元して得られる下式(8)で表される化合物

10

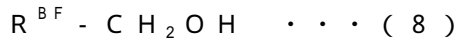
20

30

40

50

を用いる請求項 5 に記載の製造方法。



(式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン交換樹脂原料等として有用な含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法に関する。

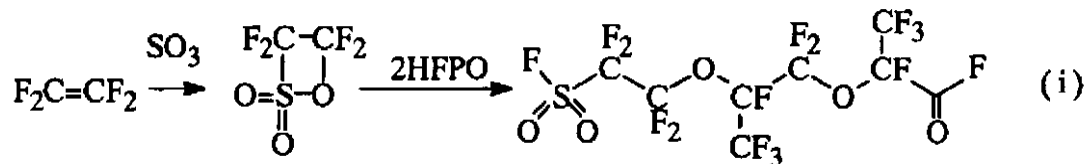
【0002】

【従来の技術】

フルオロホルミル基を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物(たとえば、下記化合物(i))は、イオン交換樹脂の原料として有用な化合物である。従来フルオロホルミル基を有する化合物は、テトラフルオロエチレンと三酸化イオウ(SO_3)との反応により得られる環状化合物に、ペルフルオロアルキレンオキシドを反応させる方法により合成されている。たとえば、下式に示されるように、上記環状化合物に、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを反応させることにより、下記化合物(i)を得ることができる(非特許文献 1 参照)。

【0003】

【化 1】

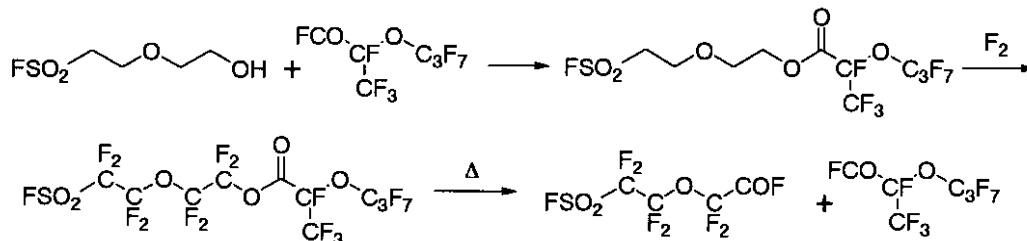


【0004】

しかし、従来の合成法は、 SO_3 の取扱いに注意を要することから工業的に実施するには不利な方法であった。また合成の困難性も高いため、低価格化が達成できなかった。さらに、得られる化合物(i)が側鎖(- CF_3)を有する化合物に限定されるため、化合物(i)の誘導体から合成されるイオン交換膜の性能や膜特性上の問題もあった。上記問題を解決する方法として、水酸基を有する炭化水素系スルホン酸誘導体を出発原料として、含フッ素カルボン酸とのエステルとし、これを直接フッ素化、熱分解することにより、フルオロホルミル基を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物を得る下記方法が提案されている(特許文献 1 参照)。

【0005】

【化 2】



【0006】

【非特許文献 1】

檜山爲次郎(T. Hiyama)ら著, オルガノフルオリン・コンパウンズ: ケミストリー・アンド・アプリケーションズ(Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications), スプリングル-ベルラ

10

20

30

40

50

グ (Springer-Verlag) 社, ベルリン (Berlin), 2000年, pp. 228-230

【特許文献1】

国際公開第WO02/44138号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、該方法においても出発物質がイセチオン酸等のスルホン酸化合物に限定されるため、得られる化合物の骨格に制約があった。

本発明は、従来技術の問題点を解決する目的でなされたものであり、容易に入手可能な原料を使用して、従来技術では効率的に得ることが困難であった構造を有するスルホニルフルオリド化合物を製造できる方法を提供する。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

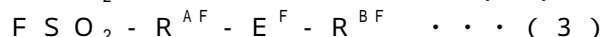
本発明者らは、ジスルフィド化合物をスルホニルハライド化合物に変換し、これを液相中でフッ素と反応させた後に、反応物を分解する方法を発明することにより、目的とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物を製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明の要旨は、下記<1>~<7>のとおりである。

<1> 下式(1)で表される化合物を酸化して下式(2)で表される化合物とし、該式(2)で表される化合物のXがフッ素原子である場合にはそのまま、またはXがフッ素原子以外のハロゲン原子である場合にはXをフッ素原子に置換し、つぎに該Xがフッ素原子である該式(2)で表される化合物を液相中でフッ素と反応させて下式(3)で表される化合物とし、さらに、該式(3)で表される化合物を分解して下式(4)で表される化合物を得ることを特徴とする含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法。

20

【0009】



(式中、 R^A は、2価有機基を示す。

30

R^B は、1価有機基を示す。

Eは、 $-COOCH_2-$ を表わし、Eのケト基を形成する炭素原子は R^A に結合するかまたは R^B に結合する。

Xは、ハロゲン原子を示す。

R^{AF} は、 R^A と同一の2価有機基または R^A がフッ素化された2価有機基を示す。

R^{BF} は、 R^B と同一の1価有機基または R^B がフッ素化された1価有機基を示す。

E^F は、 $-COOCF_2-$ を表し、Eのケト基を形成する炭素原子は R^{AF} と結合するか、または R^{BF} と結合する。)

【0010】

<2> 式(2)で表される化合物のフッ素含量が30質量%以上である<1>に記載の製造方法。

40

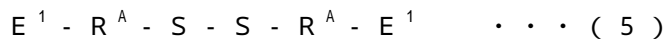
<3> 式(2)で表される化合物の分子量が200~1300である<1>または<2>のいずれかに記載の製造方法。

<4> R^{AF} が、ペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(部分ハロゲン2価飽和炭化水素)基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素)基、およびペルフルオロ(部分ハロゲン(ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素))基からなる群より選ばれる2価有機基であり、 R^{BF} が、ペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ(部分ハロゲン1価飽和炭化水素)基、ペルフルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)基、およびペルフルオロ(部分ハロゲン(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素))基からなる群より選ばれる1価有機基である<1>~<3>のいずれかに記載の製造方法。

50

【0011】

< 5 > 式(1)で表される化合物が、下式(5)で表される化合物と下式(6)で表される化合物を反応させて得た化合物である< 1 > ~ < 4 >のいずれかに記載の製造方法。



(式中、 R^A および R^B は前記と同じ意味を示し、 E^1 と E^2 は一方が $-COY$ であり、他方が $-CH_2OH$ を示し、 Y はハロゲン原子または水酸基を示す。)

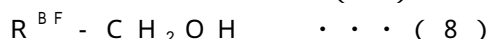
【0012】

< 6 > 式(3)で表される化合物を分解して式(4)で表される化合物を得るとともに、下式(7)で表される化合物を得る< 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の製造方法。



(式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。)

< 7 > 該式(6)で表される化合物として、式(3)で表される化合物を分解して得られる式(7)で表される化合物、または式(7)を還元して得られる下式(8)で表される化合物を用いる< 5 >に記載の製造方法。



(式中、 R^{BF} は前記と同じ意味を示す。)

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法について説明する。本明細書においては、式(1)で表される化合物を、「化合物1」と略記し、他の式で表される化合物においても同様に略記する。

【0014】

まず、本明細書で使用する用語について以下に説明する。なお、下記の説明は化合物が異なる場合であっても一貫して適用される。

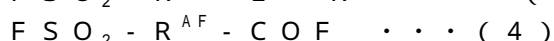
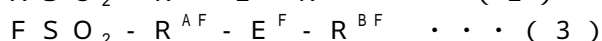
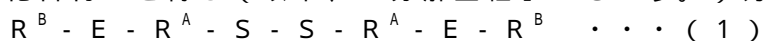
本明細書において、「有機基」とは炭素原子を1以上含む基をいう。「ハロゲノ基」とは、炭素原子に結合した水素原子の1個以上がハロゲン原子で置換された基をいう。「ペルハロゲノ基」とは、炭素原子に結合した水素原子の実質的に全てがハロゲン原子で置換された基をいい、「部分ハロゲノ基」とは、炭素原子に結合した水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基をいう。この場合において、たとえばハロゲン原子がフッ素原子である場合は、「フルオロ」、「ペルフルオロ」、「部分フルオロ」等のように記載する。「ペルフルオロ基」としては、炭素原子に結合した水素原子の全部がフッ素原子に置換された基が好ましいが、非置換の水素原子が残っている場合であっても、基としての性質が「ペルフルオロ基」と実質的に同等である場合には、本発明においては、「ペルフルオロ基」の概念に含める。

【0015】

本発明において、「フッ素化」とは、化合物中にフッ素原子を導入することをいい、フッ素化は、通常、炭素原子に結合した水素原子をフッ素原子に置換することにより行われる。ヘテロ原子含有基としては、特にエーテル性酸素原子($-O-$)を含有する基が好ましい。

【0016】

本発明の含フッ素スルホニルフルオリド化合物の製造方法は、化合物1を酸化し化合物2とし(以下、「酸化工程」ともいう。)、次に、化合物2を液相中でフッ素と反応させて化合物3とし(以下、「フッ素化工程」ともいう。)、さらに、化合物3を分解して下記化合物4を得る(以下、「分解工程」ともいう。)方法である。



10

20

30

40

50

化合物 4 は、イオン交換樹脂原料等として有用な化合物である。

【0017】

化合物 1 における R^A としては、2 価炭化水素基、ハロゲン 2 価炭化水素基、ヘテロ原子含有 2 価炭化水素基、またはハロゲン (ヘテロ原子含有 2 価炭化水素) 基が好ましい。2 価炭化水素基としては、2 価脂肪族炭化水素基、2 価芳香族炭化水素基、および 2 価脂環式炭化水素基が挙げられ、2 価脂肪族炭化水素基が好ましい。2 価脂肪族炭化水素基中には、炭素 - 炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在 (または併存) していてもよい。また、2 価脂肪族炭化水素基は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または環構造を部分的に有する構造のいずれであってもよい。

R^A は、2 価飽和炭化水素基、部分ハロゲン 2 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素基または部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素) 基がより好ましく、フッ素原子を含まないこれらの基が特に好ましく、2 価飽和炭化水素基またはヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素基がとりわけ好ましい。

10

【0018】

R^A が 2 価飽和炭化水素基である場合には、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましい。シクロアルキレン基としては、3 ~ 6 員環のシクロアルキレン基、または該シクロアルキレン基の水素原子の 1 個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 3 であるアルキル基の水素原子の 1 個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましい。

20

R^A が部分ハロゲン 2 価飽和炭化水素基である場合には、上記 2 価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲン 2 価飽和炭化水素基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、部分フルオロアルキレン基または部分フルオロ (部分クロロアルキレン) 基が好ましい。部分ハロゲン 2 価飽和炭化水素基の炭素数は 1 ~ 20 が好ましい。

【0019】

R^A がヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素基である場合には、上記 2 価飽和炭化水素基の炭素 - 炭素原子間に 2 価ヘテロ原子または 2 価ヘテロ原子団が挿入された基、または上記 2 価飽和炭化水素基の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または上記 2 価飽和炭化水素基の結合末端の炭素原子に 2 価ヘテロ原子または 2 価ヘテロ原子団が結合した基が挙げられる。ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 の基が好ましく、化合物の有用性の点からエーテル性酸素原子含有 2 価飽和炭化水素基が好ましく、エーテル性酸素原子含有アルキレン基が特に好ましい。

30

R^A が部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素) 基である場合には、上記ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素基が部分的にハロゲン化された基が挙げられる。部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素) 基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよい。部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素) 基の炭素数は 1 ~ 20 が好ましい。

【0020】

化合物 1 における R^B (1 価有機基) としては、1 価炭化水素基、ハロゲン 1 価炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価炭化水素基、ハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価炭化水素) 基が好ましい。

40

R^B は、含フッ素の基であるのが好ましく、フルオロ 1 価飽和炭化水素基、フルオロ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基が特に好ましく、ペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基がとりわけ好ましい。

【0021】

R^B がペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基である場合には、直鎖構造であっても分岐構造であっても、また、部分的に環構造を有していてもよく、ペルフルオロアルキル基が好ましい。ペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基の炭素数は 1 ~ 20 が好ましい。

【0022】

50

R^B がペルフルオロ(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)基である場合には、炭素数1~20の基が好ましく、入手しやすさ、製造しやすさ、および生成物の有用性の点から、エーテル性酸素原子含有の基が好ましく、ペルフルオロアルコキシアルキル基またはペルフルオロアルコキシル基が特に好ましい。

【0023】

Eは $-COOCH_2-$ を表わし、式(1)中の2つのEは、2つともケト基を形成する炭素原子で R^B と結合するか、または、2つともケト基を形成する炭素原子で R^A と結合する。これにより化合物1の酸化により生成する2分子の化合物2は同一分子となる。

【0024】

化合物1は、化合物5と化合物6をエステル化反応させて得ることができる(以下、「エステル化工程」という。)



E^1 と E^2 は一方が $-COY$ であり、他方が $-CH_2OH$ を表し、 E^1 および E^2 のどちらが $-CH_2OH$ でどちらが $-COY$ であるかということに関しては、特に限定はない。Yはハロゲン原子または水酸基を表し、Yはフッ素原子、塩素原子または水酸基が好ましい。

【0025】

エステル化工程における化合物5と化合物6とのエステル化反応は、公知のエステル化反応の条件により実施できる。

該反応は、溶媒(以下、「溶媒1」という。)の存在下に実施してもよいが、溶媒1の不存在下に実施することが容積効率の点から好ましい(たとえば、日本化学会編、「実験化学講座」, 第4版, Vol. 22 (有機合成IV-酸・アミノ酸・ペプチド), 丸善, 東京, 1992年, pp. 50-51)。溶媒1を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルムが好ましい。溶媒1の使用量は、化合物5と化合物6の総量に対して50~500質量%であることが好ましい。

エステル化反応では、 E^1 または E^2 中のYがハロゲン原子である場合に、HYで表される酸が発生する。該酸は窒素気流に同伴させて反応系外に排出することが好ましい。

【0026】

また、 E^1 または E^2 中のYが水酸基である場合には水が生成するため、反応系中に脱水剤を存在させて、反応を進行させることが好ましい(たとえば、日本化学会編、「実験化学講座」, 第4版, Vol. 22 (有機合成IV-酸・アミノ酸・ペプチド), 丸善, 東京, 1992年, pp. 45-46)。該脱水剤としては、無水トリフルオロ酢酸、塩化チオニルが好適に用いられる。該脱水剤の量は、化合物5に対して2~20倍モルとすることが好ましい。

【0027】

エステル化反応の反応温度は、 -50 以上であることが好ましく、 $+100$ 以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力(ゲージ圧、以下同様。)は常圧~2MPaが好ましい。

エステル化反応で生成した化合物1を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよく、次の工程における反応を円滑に進行させうる点から、精製を行うことが望ましい。

該粗生成物の精製方法は、国際公開WO02/44138号公報に記載の方法を適用できる。

【0028】

化合物5は、容易に入手可能であるか、または公知の方法により容易に合成できる化合物である。また、化合物5における R^A 部分を容易に設計できるため、得られる化合物1の分子構造も種々設定することができる。

化合物5の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



HOCHOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOH (5 - 1)、
 ClCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COCl、
 ClCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COCl、
 HOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OH。

【 0 0 2 9 】

また、化合物 6 の具体例としては、下記化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

CF₃CF₂CH₂OH、
 CF₃CF₂CF₂CH₂OH、
 CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂OH、
 (CF₃)₂CFCH₂OH、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CH₂OH、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OH (6 - 1)、
 HCF₂CF₂CH₂OH、
 HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂OH、
 CF₃COF、
 CF₃CF₂COF、
 CF₃CF₂CF₂COF、
 (CF₃)₂CFCOF、
 CF₃CF₂CF₂CF₂OCF(CF₃)COF、
 CF₃CF₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COF。

10

20

【 0 0 3 0 】

化合物 1 の具体例としては、下記化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

CF₃CF₂CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
 (CF₃)₂CFCH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF(CF₃)₂、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 (CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OCOCH₂CH₂S)₂、
 HCF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂H、
 HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂SSCH₂CH₂COOCH₂CF₂CH₂CF₂CF₂H、
 CF₃CF₂CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
 (CF₃)₂CFCH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF(CF₃)₂、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 (CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OCOCH₂CH₂CH₂S)₂ (1 - 1)、
 HCF₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF₂CF₂H、
 HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₂OCOCH₂CH₂CH₂SSCH₂CH₂CH₂COOCH₂CF₂CH₂CF₂CF₂H、
 CF₃CF₂COOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OCOCF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂COOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OCOCF₂CF₂CF₃、
 (CF₃)₂CFCOOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OCOCF(CF₃)₂、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、
 CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OCOCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)O
 -CF₂CF₂CF₃。

30

40

【 0 0 3 1 】

本発明においては、化合物 1 を酸化して化合物 2 とする酸化工程を行う。

化合物 2 において、R^A、R^B、および E は、式 (1) におけるものと同様である。X はハロゲン原子を表す。X は、フッ素原子、塩素原子または臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

50

Xがハロゲン原子である化合物2を製造する方法としては、水を含む溶媒中でハロゲン(X_2)を反応させる方法が挙げられる。ハロゲン(X_2)のXは、化合物2中のXに対応する。該方法によれば、化合物1のYの種類に関係なく、所望のXを有する化合物2が製造できる。この反応は、ハロゲン(X_2)が水と反応することによりHXOが生成し、該HXOが硫黄原子を酸化し、それと同時にY-S結合が酸化的に開裂することによって進行するものと考えられる。

たとえば、水を含む溶媒(以下、「溶媒2」という。)としては、水、水と酢酸との混合溶媒、水とアセトニトリルとの混合溶媒が好ましい。溶媒2の量は、化合物1に対して、2倍質量以上が好ましく、特に5~50倍質量が好ましい。水の量は化合物1に対して4~2000倍モルが好ましく、特に20~1000倍モルが好ましい。

10

【0033】

化合物1の酸化反応でXが塩素原子である化合物2を生成させる場合には、化合物1に、水を含む溶媒中で塩素を作用させて、化合物2とする方法により実施するのが好ましい(たとえば、日本化学会編、「実験化学講座」, Vol. 14(有機化合物の合成と反応I II), 丸善, 東京, 1978年, pp. 1785-1786)。

塩素は、塩素ガスをそのまま用いても、不活性ガスで希釈された塩素ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中の塩素量は特に限定されず、10vol%以上とすることが効率の点で好ましく、20vol%以上とすることが特に好ましい。

20

【0034】

酸化反応における反応温度は、通常は-20以上かつ溶媒2の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から0~+60が好ましい。酸化反応における反応圧力は特に限定されず、常圧~2MPaが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

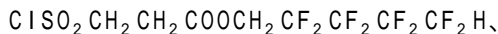
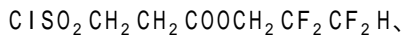
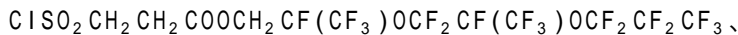
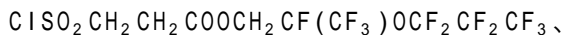
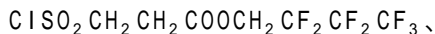
Xが臭素原子である化合物2を生成させる場合は、化合物1を水を含む溶媒中で臭素(Br_2)と反応させる方法によるのが好ましい。

またXがフッ素原子である化合物2を生成させる方法としては、化合物1をフッ酸中で NO_2 で酸化する方法を採用してもよい。

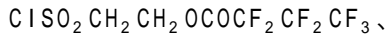
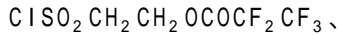
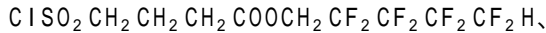
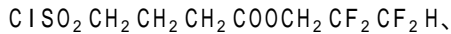
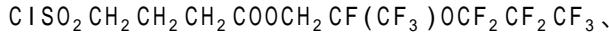
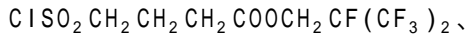
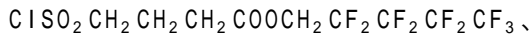
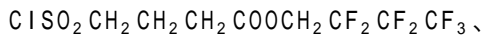
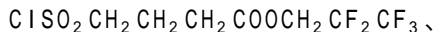
【0035】

Xが塩素原子である場合の化合物2の具体例としては、下記化合物が挙げられる。Xが臭素原子またはフッ素原子である場合の具体例としては、下記化合物のClをBrまたはFに置換した例が挙げられる。

30



40



50

$\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

【0036】

本発明においては酸化工程において生成する化合物2のXがフッ素原子である場合には、該化合物2をそのままフッ素化反応に用いる。一方、化合物2のXがフッ素原子以外のハロゲン原子（以下、他のハロゲン原子と記す。）である場合には、該他のハロゲン原子をフッ素原子に置換した後にフッ素化反応を行う。

Xがフッ素原子である化合物2において、Xが他のハロゲン原子である場合に比べて、顕著にフッ素化反応の収率が向上する利点がある。そのため、本発明においては、Xがフッ素原子である化合物2をフッ素化反応に用いる。

他のハロゲン原子をフッ素原子に置換する方法としては、溶媒中で、フッ化カリウム（Scott, R. B.; Gordxon, M. J. J. Org. Chem. 1956, 21, 385.）、またはフッ化水素カリウム（Gramstad, T.; Hazeldine, R. N. J. Chem. Soc. 1955, 173.）を作用させる方法が好ましい。

【0037】

該置換反応に用いる溶媒（以下、「溶媒3」という。）としては、水とジオキサンとの混合溶媒、水とアセトニトリルとの混合溶媒が好ましい。溶媒3の量は、化合物6に対して、2倍質量以上が好ましく、特に5～50倍質量が好ましい。

該置換反応の反応温度は、通常は-20以上かつ溶媒3の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から0～+60が好ましい。該置換反応の反応圧力は特に限定されず、常圧～2MPaが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

該置換反応によって得られるXがフッ素原子である化合物2の具体例としては、化合物2の上記具体例における塩素原子をフッ素原子で置換した化合物が挙げられる。

【0038】

本発明においては、化合物2のフッ素含量は30質量%以上であることが好ましい。フッ素含量が30質量%以上とすることにより、フッ素化反応の際の液相への溶解性が良好となる。化合物2のフッ素含量は、フッ素化反応の液相の種類に応じて適宜調節できるが、フッ素含量は30～86質量%がより好ましく、30～76質量%がさらに好ましい。フッ素含量が86質量%以下の化合物2を用いる場合には経済性の点で優れ、および、入手できる化合物が制限されない点で有利である。

また、化合物2の分子量は200～1300であることが好ましい。化合物2の分子量が200以上とすることで、化合物2の沸点の低下を抑え、フッ素化の過程で化合物2が揮発してフッ素化物の収率が低下したり、分解反応が起こることを防止できる。一方、分子量を1300以下にすることで、液相への溶解性の低下を防止できる。

【0039】

化合物2は、液相中でフッ素と反応させるフッ素化工程を行い化合物3を得る。

式(3)における R^{AF} は R^A と同一の2価有機基または R^A がフッ素化された2価有機基である。 R^A がフッ素化されない基であったり、 R^A がフッ素化されうる基であったとしてもフッ素化されなかった場合の R^{AF} は、 R^A と同一の基である。たとえば、 R^A が、ペルハロゲノ2価炭化水素基、ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有2価炭化水素）基である場合は、これらの基におけるハロゲン原子は、液相中でフッ素と反応させても変化をしないため、 R^{AF} は R^A と同一の基となる。

R^{BF} は R^B と同一の基または R^B がフッ素化された基である。 R^{BF} は、 R^B がフッ素化されない基であったり、 R^B がフッ素化されうる基であったとしてもフッ素化されなかった場合には、 R^B と同一の基である。たとえば、 R^B が、ペルハロゲノ1価炭化水素基、ペルハロゲノ（ヘテロ原子含有1価炭化水素）基である場合は、これらの基におけるハロゲン原子は、液相中でフッ素と反応させても変化をしないため、 R^{BF} は R^B と同一の基となる。

【0040】

R^{AF} は、ペルフルオロ2価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン2価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ（部分ハロゲン（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素））基であることが好ましく、これらの基は、それぞれ、 R^A と同数の炭素原子と R^A に対応する炭素骨格構造を有する基である。

【0041】

また、 R^{BF} は、ペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン1価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、またはペルフルオロ（部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素））基であることが好ましい。 R^B と R^{BF} とは同一の基であるのが後述するフッ素化反応を実施しやすく、連続プロセスを実施できる点で特に好ましい。すなわち、式(2)における R^B もまた、ペルフルオロ1価飽和炭化水素基またはペルフルオロ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基であるのが好ましい。

10

【0042】

E^F は $-COOCF_2-$ を表し、 E のケト基を形成する炭素原子は R^{AF} と結合するか、または R^{BF} と結合する。

E^F の基の向きも E に対応する。たとえば E のケト基を形成する炭素原子が R^A と結合している場合、 E^F の該炭素原子は R^{AF} と結合し、 E のケト基を形成する炭素原子が R^B と結合している場合、 E^F の該炭素原子は R^{BF} と結合する。

【0043】

フッ素化反応は、反応の操作性および収率の点から液相中で実施する液相フッ素化反応により実施する(Okazoe T. et al., Adv. Synth. Catal., 2001, 343, 219.)。該フッ素化反応は、ECF法、コバルトフッ素化法、気相でフッ素と反応させる方法でも理論的には実施できるが、反応収率、反応操作の容易さ等の点から液相中でのフッ素化が特段に有利な方法である。

20

フッ素化反応は、化合物2とフッ素(F_2)とを溶媒(以下、「溶媒4」という。)の存在下で反応させて、化合物3とする方法により実施するのが好ましい。フッ素は、フッ素ガスをそのまま用いても、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中のフッ素量は特に限定されず、10vol%以上とすることが効率の点

30

【0044】

溶媒4としては、C-H結合を含まずC-F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子および酸素原子からなる群より選ばれる1種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒4としては、化合物2の溶解性が高い溶媒を用いることが好ましく、化合物2を1質量%以上溶解しうる溶媒、特に5質量%以上溶解しうる溶媒を用いることが好ましい。

溶媒4の例としては、WO02/44138号公報に記載のフッ素化工程で用いた溶媒と同様の溶媒を使用できる。溶媒4の量は、化合物2に対して、5倍質量以上が好ましく、特に10~100倍質量が好ましい。

40

【0045】

フッ素化反応の反応形式は、バッチ方式または連続方式が挙げられ、それぞれの方法については、WO02/44138号公報に記載される方法を適用できる。フッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用するのが好ましい。

【0046】

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合にも連続方式で実施する場合にも、フッ素化されうる水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを存在させることが好ましく、特に1.5倍当量以上(すなわち、1.5

50

倍モル以上)となるようにフッ素ガスを使用することが選択率の点から好ましい。またフッ素ガスの量は、反応の開始時点から終了時点まで常に過剰量に保たれるのが好ましい。フッ素化反応の反応温度は、通常は - 60 以上かつ化合物 2 の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から - 50 ~ + 100 が特に好ましく、- 20 ~ + 50 が特に好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、常圧 ~ 2 M P a が、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

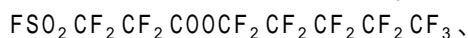
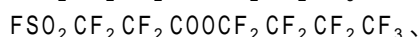
さらに、フッ素化反応を効率的に進行させるためには、反応の後期に C - H 結合含有化合物を反応系中に添加したり、紫外線照射を行うことが好ましい。その添加方法、添加量、具体的な化合物は、W O 0 2 / 4 4 1 3 8 号公報に記載のフッ素化工程に記載される具体例を適用できる。

10

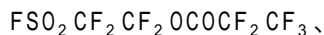
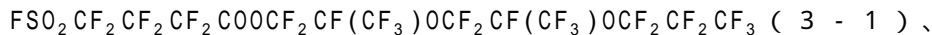
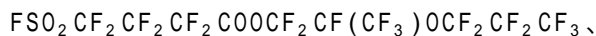
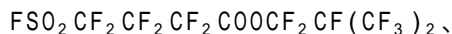
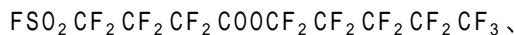
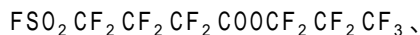
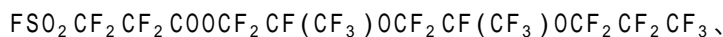
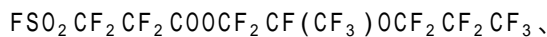
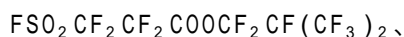
本発明におけるフッ素化反応は、化合物 2 をペルフルオロ化する反応であることが好ましい。すなわち化合物 3 は、化合物 2 がペルフルオロ化された化合物であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

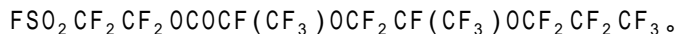
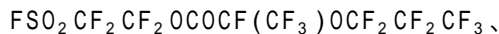
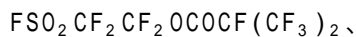
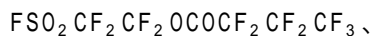
フッ素化工程において得られる化合物 3 の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



20



30



【 0 0 4 9 】

次に、本発明においては、化合物 3 のエステル結合を分解し、化合物 4 を得る分解工程を行う。

該分解工程は、熱分解反応または求核剤もしくは求電子剤の存在下に行なう分解反応により実施することが好ましい (O k a z o e T . e t a l . , A d v . S y n t h . C a t a l . , 2 0 0 1 , 3 4 3 , 2 1 9 .) 。

40

熱分解反応は、化合物 3 を加熱することにより実施できる。熱分解反応の反応形式としては、化合物 3 の沸点とその安定性により選択することが好ましい。たとえば、気化しやすい化合物 3 を熱分解する場合には、気相で連続的に分解させて、得られた化合物 4 を含む出口ガスを凝縮、回収する気相熱分解法を採用しうる。

気相熱分解法の反応温度は 50 ~ 350 が好ましく、50 ~ 300 が特に好ましく、150 ~ 250 がとりわけ好ましい。また、反応には直接は関与しない不活性ガスを反応系中に共存させて反応を行ってもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、二酸化炭素ガス等が挙げられる。不活性ガスは化合物 3 に対して 0 . 0 1 ~ 5 0 v o l % 程度を添加することが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物の回収量が低減することがある。

50

【0050】

一方、化合物3が気化しにくい化合物である場合には、反応器内で液のまま加熱する液相熱分解法を採用することが好ましい。この場合の反応圧力は限定されない。通常の場合、化合物4を含む生成物は、化合物3より低沸点であることから、生成物を気化させて連続的に抜き出す反応蒸留形式による方法で得ることが好ましい。また加熱終了後に反応器中から一括して生成物を抜き出す方法であってもよい。この液相熱分解法の反応温度は50～300が好ましく、特に100～250が好ましい。

液相熱分解法で熱分解を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、「溶媒5」という。）の存在下に行ってもよい。溶媒5としては、化合物3と反応せず、かつ化合物3と相溶性のあるもので、生成する化合物4と反応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒5としては、化合物4の精製時に分離しやすいものを選定することが好ましい。溶媒5の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロナフタレンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマーが好ましい。また、溶媒5の量は化合物3に対して10～1000質量%が好ましい。

10

【0051】

また、化合物3を液相中で求核剤または求電子剤と反応させて分解させる場合、該反応は、無溶媒で行っても、溶媒（以下、「溶媒6」という。）の存在下に行ってもよい。溶媒6としては、溶媒5と同一のものがよい。求核剤としてはF⁻が好ましく、特にアルカリ金属のフッ化物由来のF⁻が好ましい。アルカリ金属のフッ化物としては、NaF、NaHF₂、KF、CsFがよく、これらのうち経済性および反応性の面からNaFおよびKFが特に好ましい。

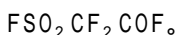
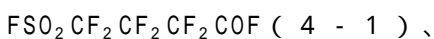
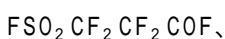
20

求核剤（たとえばF⁻）を用いた場合には、反応の最初に用いた求核剤は触媒量であってもよく、過剰量であってもよい。F⁻等の求核剤の量は化合物3に対して1～500モル%が好ましく、1～100モル%が特に好ましく、とりわけ5～50モル%が好ましい。反応温度は、-30～（溶媒6、または化合物3の沸点までの間の温度）が好ましく、-20～250が特に好ましい。この方法も、蒸留塔をつけた反応器で実施することが好ましい。

【0052】

分解工程ではE^Fの分解反応がおり、2つの-COF基が形成される。分解工程において得られる化合物4の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

30



本発明の製造方法により得られる化合物4は、末端にFSO₂-基を有することからイオン交換樹脂用モノマー原料として有用な化合物である。該モノマーへの誘導は他末端に存在する-COF基の反応性を利用した種々の方法が適用できる。そして、本発明によれば式(1)で表される化合物として種々のR^A基を有する化合物が入手できることから該R^Aに対応したR^{AF}基を有する化合物4を得ることができる。

【0053】

40

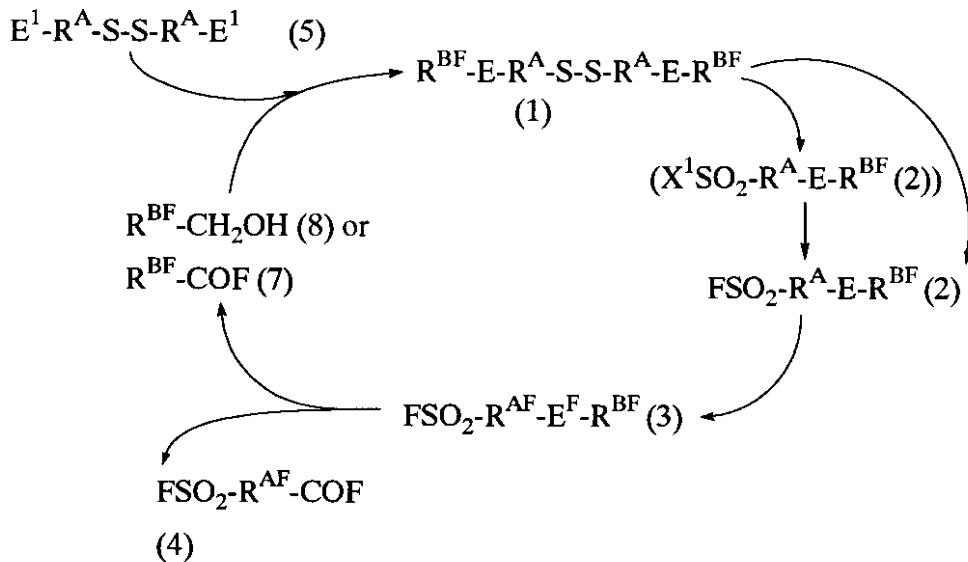
本発明の製造プロセスはプロセス中の化合物の製造や生成物のリサイクルを行うことによって、より効率的なプロセスに改良できる。たとえば、化合物5と反応させる化合物6として、下記化合物7または下記化合物8を用いる方法が挙げられる。

【0054】

このプロセスの概念は下式で表すことができる。ただし、下式中のX¹はフッ素原子以外のハロゲン原子を示す。

【0055】

【化3】



10

20

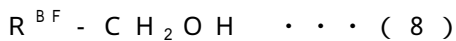
30

40

50

【0056】

化合物7は化合物3の分解工程の反応生成物から化合物4とともに得ることができる。また、化合物8は化合物7の還元反応により入手できる。



(式中、式(3)における R^{BF} と同じ意味を示す。)

【0057】

化合物7を還元して化合物8を得る場合には、化合物7を適当なエステルに交換した後、液相中で金属水素化物と反応させる方法(たとえば、Niederpruem H., Voss, P. Ger. 1, 300, 539, p. 3-4.)、または化合物7を適当な触媒の存在下、水素ガスと接触させる方法(Novotny M., U.S. 4, 273, 947, p. 7-10.)により実施するのが好ましい。

【0058】

金属水素化物を用いる還元反応において、該金属水素化物としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウムが好ましい。該反応には溶媒(以下、「溶媒7」という。)として、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロフランを用いるのが好ましい。金属水素化物として水素化ホウ素ナトリウムを用いる場合は、溶媒7としてメタノール、エタノール、2-プロパノールを用いることもできる。溶媒7の量は、化合物7に対して、2倍質量以上が好ましく、特に5~50倍質量が好ましい。

金属水素化物を用いる還元反応の反応温度は、通常は-50以上でありかつ溶媒7の沸点以下であるのが好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から0以上でありかつ、溶媒の沸点以下であるのが好ましい。反応圧力は特に限定されず、常圧~2MPaが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

【0059】

触媒の存在下に水素ガスと接触させる方法において、触媒としては、パラジウム系、ロジウム系、イリジウム系の触媒が好ましい。該反応は溶媒の存在下に実施してもよいが、溶媒の不存在下に実施することが容積効率の点から好ましい。反応温度は、通常は0~200が好ましい。反応圧力は特に限定されず、常圧~10MPa(ゲージ圧)が、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

【0060】

上記プロセスの具体例としては、以下の例が挙げられる。

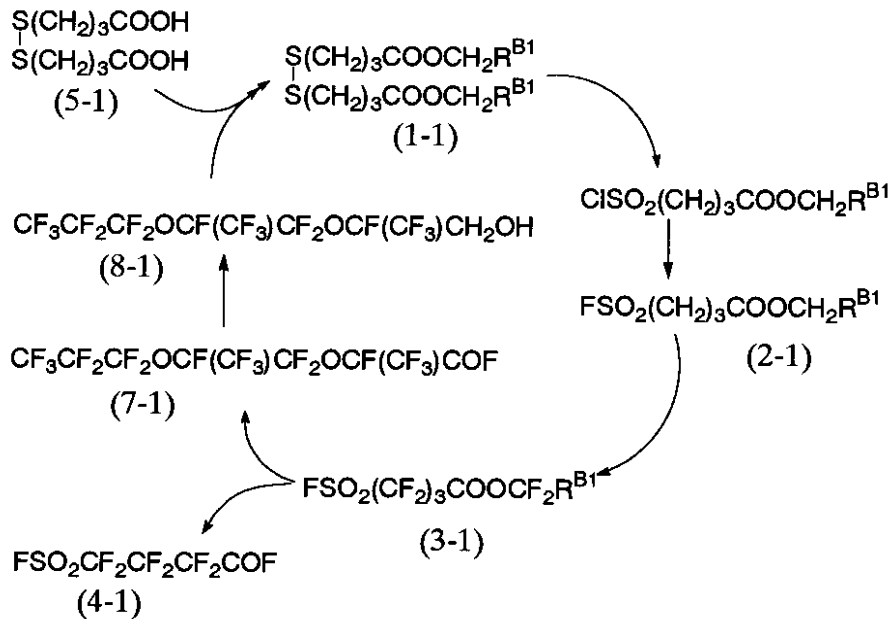
<プロセス例1>

下記化合物5-1と下記化合物8-1をエステル化反応させて下記化合物1-1とし、次に、化合物1-1を水を含む溶媒中で塩素の存在下で酸化して、さらに塩素原子をフッ素

原子で置換して下記化合物 2 - 1 とし、次に、化合物 2 - 1 を液相中でフッ素と反応させて下記化合物 3 - 1 とし、さらに、化合物 3 - 1 を分解して目的とする下記化合物 4 - 1 を得るとともに化合物 7 - 1 を得る。つぎに化合物 7 - 1 を還元して化合物 8 - 1 とし、化合物 8 - 1 を再び化合物 5 - 1 と反応させるプロセスが挙げられる。式中 R^{B1} は $-(CF_3)_3OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ を示す。

【 0 0 6 1 】

【 化 4 】



10

20

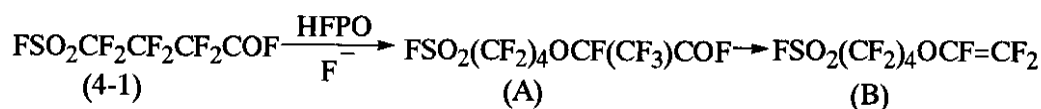
【 0 0 6 2 】

上記方法により製造された化合物 4 - 1 は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) と反応させることによって、下記に示す化合物 A に変換できる。さらに化合物 A の末端基は、熱分解反応 (たとえば、Methods of Organic Chemistry (Houben - Weyl), 4th ed., Baasner B., Hagemann H., Tatlow J. C., Eds., Georg Thieme, Stuttgart, 1999, Vol. E 10b, (Organofluorine Compounds), Pt. 1, p. 703. 等に記載される方法) により「 $-CF=CF_2$ 」に変換してイオン交換膜合成用モノマーとして有用な下記化合物 B に導くことができる。

30

【 0 0 6 3 】

【 化 5 】



40

【 0 0 6 4 】

化合物 A 熱分解の熱分解反応は、気相熱分解反応、または水酸化アルカリを反応させてカルボン酸アルカリ塩とした後に行う熱分解反応が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

気相熱分解反応における反応温度は、250 ~ 400 であることが好ましく、250 ~ 350 であることがより好ましい。また、上記カルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度は、150 ~ 350 が好ましく、200 ~ 280 がより好ましい。気相熱分解反応における反応温度が 250 以上である場合やカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度が 150 以上である場合は、変換率に優れる利点がある。また気相熱分解反応における反応温度が 400 以下の場合やカルボン酸アルカリ塩の熱分解反

50

応における反応温度が350 以下の場合、目的外の熱分解物の発生を抑制することができる。

これらの気相熱分解反応の手法は、W O 0 2 / 4 4 1 3 8 号公報等に記載される方法を適用できる。

【0066】

以上のように、本発明の製造方法によれば、入手容易な原料から、様々な構造を有するスルホニルフルオリド化合物を安価に製造できる。さらに、本発明においては、生成物中の副生物を原料や反応溶媒として再利用できる。よって、原料使用量や廃棄物量を低減する経済的な方法である。

【0067】

10

【実施例】

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、ガスクロマトグラフィ質量分析をGC-MSと記す。また、テトラメチルシランをTMS、 CCl_2FCClF_2 をR-113と、テトラヒドロフランをTHFと記す。また、NMRスペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。 ^{19}F -NMRによる定量では C_6F_6 を内部標準に用いた。

【0068】

(例1) $FSO_2(CF_2)_3COF$ の製造例

(例1-1) $(S(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3)_2$ の製造(エステル化工程) 20

室温、窒素気流下、無水トリフルオロ酢酸(19.3g)と $(S(CH_2)_3COOH)_2$ (10.5g)の混合物を1時間撹拌した。これに $F(CF_2)_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ (39.7g)を、内温を13 以下に保つように水冷しながら、60分かけて滴下した。2.5時間後、内容物を水(120mL)に加え、*t*-ブチルメチルエーテル(40mL)で4回抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮して、 $(S(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3)_2$ を得た。収率79%。生成物は精製せずそのまま、例1-2の酸化工程に供した。

1H NMR (300.4 MHz; $CDCl_3$, TMS) δ 2.05 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.54 (tm, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.71 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.46~4.74 (m, 2H); ^{19}F NMR (282.7 MHz; $CDCl_3$, $CFCl_3$) δ -78.6~-84.5 (4F), -80.0 (3F), -81.3 (3F), -82.8 (3F), -129.2 (2F), -133.7 (1F), -144.6 (1F); IR (neat) 1762.8, 1333.4, 1236.5, 1159.3, 993.4 cm^{-1} . 30

【0069】

(例1-2) $ClSO_2(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ の製造(酸化工程)

ドライアイスコンデンサーを備えたフラスコに例1-1で得た $(S(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3)_2$ (9.5g)、水(9mL)、アセトニトリル(81mL)を入れ、室温で撹拌しているところに塩素ガスをバブリングした。その状態で、6時間室温で撹拌した。系内を窒素でパージしたあと、内容物を水(150mL)に加え、*t*-ブチルメチルエーテル(40mL)で3回抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮して $ClSO_2(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (9.0g)を得た。収率84%。生成物は精製せずそのまま、次のフッ素置換反応に供した。 40

【0070】

(例1-3) $FSO_2(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ の製造(フッ素置換)

例1-2で得た $ClSO_2(CH_2)_3COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (6.9g)、フッ化水素カリウム(1.6g)、水(20mL)とアセトニトリル(20mL)をフラスコに入れ、22時間室温で撹拌した。内容物を水(40mL)に加え、*t*-ブチルメチルエーテル(25mL)で4回抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮し 50

、粗液を得た。粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：ヘキサン（10）：酢酸エチル（1）混合溶媒）で精製して $\text{FSO}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （4.9 g）を得た。収率80%、純度98%。

$^1\text{H NMR}$ （300.4 MHz； CDCl_3 ，TMS） δ 2.29（q， $J = 7.4$ Hz，2H），2.67（t， $J = 7.1$ Hz，2H），3.50（d， $J = 4.7$ ，7.3 Hz，2H），4.51～4.78（m，2H）； $^{19}\text{F NMR}$ （282.7 MHz； CDCl_3 ， CFCl_3 ） δ 53.5（1F），-78.5～-84.4（4F），-79.8（3F），-81.1（3F），-82.7（3F），-129.1（2F），-133.7（1F），-144.5（1F）；IR（neat）1761.8，1418.7，1306.3，1237.2，1200.4，1146.0，992.8 cm^{-1} 。 【0071】

（例1-4） $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造（フッ素化工程）
500 mLのニッケル製オートクレーブに、R-113（312 g）を加えた後に攪拌して25 に保った。オートクレーブガス出口には、20 に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10 に保持した冷却器を直列に設置した。また-10 に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。オートクレーブに窒素ガスを室温で1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガス（以下、20%希釈フッ素ガスと記す。）を室温で流速12.86 L/hで30分吹き込んだ後、オートクレーブ内圧力を0.15 MPaまで昇圧してから更に30分吹き込んだ。つぎに反応器内圧力を0.15 MPaに保ったまま、20%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例3で得た生成物（5 g）をR-113（100 g）に溶解した溶液を2.8時間かけて注入した。 【0072】

つぎに、反応器内圧力を0.15 MPaに保ち、20%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながらベンゼン濃度が0.01 g/mLであるR-113溶液を25 から40 にまで昇温しながら9 mL注入し、オートクレーブのベンゼン溶液注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。ベンゼンの注入総量は0.09 g、R-113の注入総量は9 mLであった。

さらに20%希釈フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら1時間攪拌を続けた。つぎに、反応器内圧力を常圧にして、窒素ガスを1時間吹き込んだ。生成物を $^{19}\text{F-NMR}$ で分析した結果、標記化合物が収率60%で含まれていることを確認した。 【0073】

$^{19}\text{F NMR}$ （282.7 MHz； CDCl_3 ， CFCl_3 ） δ 46.3（1F），-79.0～-81.5（7F），-81.9～-82.3（5F），-82.5～-88.5（3F），-108.4（2F），-118.3（2F），-121.1（2F），-130.2（2F），-145.6（2F）。

【0073】
（例1-5） $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ の製造
（分解工程）

例1-4で得た $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （4.2 g）をNaF粉末（0.03 g）と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で140 で10時間加熱した。フラスコ上部には20 に温度調節した還流器を設置した。冷却後液状サンプル（4.0 g）を回収した。GC-MSにより分析した結果、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ および $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ が主生成物として確認され、標記化合物の収率は73.7%であった。また、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を収率74.6%で得た。 【0074】

（例1-6） $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の再利用
例1-5で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を当モル量のメタノールと、フッ化ナトリウムの存在下、反応させて、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ を得た。得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ を2-プロパノール中で、水素化ホウ素ナトリウム 【0075】

と反応させ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を得た。得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を、上記エステル化工程と同様の条件で $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ と反応させて、 $(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ を得た。得られた $(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ を、上記の酸化工程、およびフッ素置換反応と同様の条件で反応を行い、 $\text{FSO}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を得た。得られた $\text{FSO}_2(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を、上記フッ素化工程と同様の条件で反応させ、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を得た。得られた $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を上記分解工程と同様の条件で分解して、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を得た。

【 0 0 7 5 】

10

【 発明の 効果 】

本発明によれば、従来の方法が有する製造上の困難性を解決し、安価で入手が容易な原料から効率的に、様々な分子構造を有する含フッ素スルホニルフルオリド化合物を製造できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 村田 浩一
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 岡添 隆
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 室谷 英介
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- Fターム(参考) 4H006 AA02 AC44 AC62