

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4798133号
(P4798133)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 213/02 (2006.01) C O 7 C 213/02
C O 7 C 217/26 (2006.01) C O 7 C 217/26 C S P

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2007-533151 (P2007-533151)	(73) 特許権者	502145313 ユニマテック株式会社 東京都港区芝大門1-12-15
(86) (22) 出願日	平成18年8月9日(2006.8.9)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/315713	(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
(87) 国際公開番号	W02007/026513	(72) 発明者	小金 敬介 日本国茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
(87) 国際公開日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(72) 発明者	園井 竹比呂 日本国茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
審査請求日	平成20年2月4日(2008.2.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-248920 (P2005-248920)		
(32) 優先日	平成17年8月30日(2005.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテルおよびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロ低級アルキル基であり、R¹は炭素数1~4のアルキル基であり、R²は水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~8の整数である)で表わされ、合成原料として用いられる末端アルキルアミノ基含有フルオロエーテル化合物。

【請求項2】

一般式



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロ低級アルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~8の整数である)で表わされる末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物を、一般式NHR¹R²(ここで、R¹は炭素数1~4のアルキル基であり、R²は水素原子または炭素数1~4のアルキル基である)で表わされるアルキルアミン化合物とテトラヒドロフラン溶媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載の末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物の製造法。

【請求項3】

末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物に対して2倍モル量以上のアルキルアミン化合物が用いられる請求項2記載の末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテル化

合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテルおよびその製造法に関する。さらに詳しくは、エーテル結合により分子鎖中での柔軟性が付与された合成原料として有効に用いられる新規な末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテルおよびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の技術では、フルオロポリオキソアルキルアミンを合成した例はなく、パーフルオロアルキルアルキルアミンを合成した例が以下に示される。

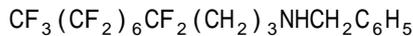


この反応では、 R^1 、 $\text{R}^2 = \text{H}$ 、 CH_3 である NHR^1R^2 をパーフルオロオクチルプロピルアイオダイドと反応させ、目的とするパーフルオロオクチルプロピルアミンを高収率で得ている。

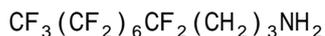
【非特許文献1】J. Fluorine Chem. 108巻 7~14頁 (2001)

【0003】

また、3-パーフルオロオクチルプロパノール $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ を CH_2Cl_2 溶媒中で Dess-Martin酸化して末端 CH_2OH 基を CHO 基に変換した後、テトラヒドロフラン溶媒中、 $\text{NaBH}(\text{OCOCH}_3)_3$ 触媒の存在下でベンジルアミンと反応させ、次いでシリカゲルクロマトグラフィーで処理して、



とした後、ジエチルエーテル/n-ヘキサン混合溶媒中で、1気圧の水素とPd/C触媒の存在下で反応させ、



を得る方法も報告されているが、この方法は長い一連の工程を経ているばかりではなく、特殊なホウ素試薬や塩素系溶媒を必要としているため、工業的規模での合成には不適である。

【非特許文献2】J. Fluorine Chem. 125巻 1143~1146頁 (2004)

【0004】

さらに、ヨウ素化合物の存在下で、フルオロアルキルハライドをアンモニアを用いて効率的にアミノ化し、フルオロアルキルアミンを収率良く製造する方法も提案されている。しかしながら、(1)パーフルオロアルキルクロライドまたはブロマイドである出発原料の入手が困難であること、(2)これらのパーフルオロアルキルハライドの構造が沸点等から制限され、汎用性に乏しいことから、工業的規模での生産には不向きであること、(3)反応溶媒として用いられるN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノンといった高沸点非プロトン性極性溶媒の反応終了後の除去が困難なことなどの問題に加えて、(4)これらはすべてテトラフルオロエチレン骨格を有するパーフルオロアルキル基を有する化合物であって、近年問題となっているパーフルオロオクタン酸を生態系において生成し得る化合物であるので、環境問題からみて用いるのが好ましい化合物ではないといえる。

【特許文献1】特開2003-137844号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、エーテル結合により分子鎖中での柔軟性が付与された合成原料として有効に用いられる新規な末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテルおよびその製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によって、新規な化合物である一般式

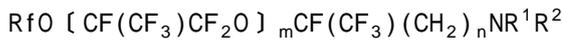
10

20

30

40

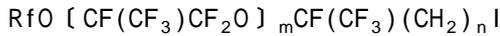
50



(ここで、Rfは炭素数1~3のパーフルオロ低級アルキル基であり、R¹は炭素数1~4のアルキル基であり、R²は水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、mは0~10の整数であり、nは3~8の整数である)で表わされ、合成原料として用いられる末端アルキルアミノ基含有フルオロエーテル化合物が提供される。

【0007】

かかる末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物は、一般式



で表わされた末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物を、一般式NHR¹R²で表わされるアルキルアミン化合物とテトラヒドロフラン溶媒の存在下で反応させることにより製造される。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明に係る新規な末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物は、従来報告されているフルオロアルキルアミンとは異なり、分子中にエーテル結合酸素原子を有するため、分子に柔軟性があり、これに基づく種々の機能が期待できる。また、このフルオロオキシアルキルアミンは、対応するアルコールと比較しても反応性に富み、各種金属との錯体形成により、工業原料等への幅広い応用を可能としている。

【0009】

さらに、対応する末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物とアルキルアミン化合物との反応によって容易に製造することができるので、工業的規模での生産に適している。

20

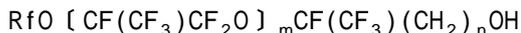
【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

末端アルキルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物製造の出発原料となる末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物



は、対応する末端水酸基を有するフルオロエーテル化合物



に、リン酸触媒の存在下にKI等を反応させることにより容易に得ることができる。

30

【0011】

ここで、Rfはパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基またはパーフルオロプロピル基であるパーフルオロ低級アルキル基であり、mが0~10、好ましくは0~4、nは3~8、好ましくは3~4と規定されるのは、上記末端水酸基を有するフルオロエーテル化合物に由来する。

【0012】

この末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物と反応するアルキルアミン化合物NH¹R²としては、モノアルキルアミンおよびジアルキルアミンのいずれも用いられるが、そのどちらを用いるかは用途によって適宜決定される。アルキル基としては、炭素数1~4のものが用いられる。

40

【0013】

アルキルアミン化合物は、反応によって副生するヨウ化水素のトラップ剤をも兼ねているので、反応時には原料物質であるフルオロポリオキシアルキルアイオダイドに対して2倍モル量以上、好ましくは3~8倍モル量、特に好ましくは4~7倍モル量使用される。

【0014】

これら両者間の反応には反応溶媒が使用され、反応溶媒としては価格や反応終了後の溶媒除去の容易性などを考慮すると、適度な沸点(66)を有するテトラヒドロフランが好適に用いられる。

【0015】

反応温度は、使用される反応溶媒の沸点により制限され、通常室温乃至溶媒の沸点迄の

50

幅広い温度範囲をとり得る。反応圧力については、大気圧下、加圧下のいずれでも実施することができ、使用するアルキルアミン化合物が比較的高沸点の場合には、大気圧下で反応させる際に還流冷却器を設けた反応器を使用するなどした方が、反応器の操作性は高くなる。一方、アルキルアミン化合物の沸点が室温以下のガスの場合には、大気圧下で反応させる際にアルキルアミン化合物をフルオロオキシアルキルアイオダイドの反応溶液中にバブリングするなど常時加え続けるか、耐圧容器を使用して加圧下で反応させるなどの方法がとられる。

【実施例】

【0016】

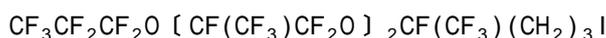
次に、実施例について本発明を説明する。

10

【0017】

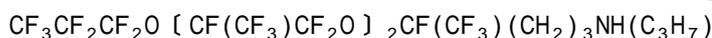
実施例 1

窒素雰囲気下で、還流冷却器、滴下ロート、温度計および攪拌翼を取り付けた容量2Lの四口フラスコ中に、末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物(99.4 GC%)



172g(217ミリモル)およびテトラヒドロフラン 900mlを仕込み、攪拌しながら滴下ロートから、モノプロピルアミン(100 GC%)を52g(1.13モル)ゆっくりと室温下で加えた。滴下終了後、室温下で1時間攪拌し、さらに内温60 で5時間加熱攪拌を行った。その後、テトラヒドロフランを減圧下で留去すると、白色結晶が生じたのでこれを口過して分離し、末端モノプロピルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物(99.0 GC%)

20



149.4g(収率95%)を得た。さらに脱色のため単蒸留を実施し、99.2 GC%の目的物145.2g(蒸留収率97%)を得た。

【0018】

$^1\text{H-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{TMS}) :$ 0.97(t, $J_{\text{HH}}=7.33\text{Hz}$, CH_3)

1.27(NH)

1.40 ~ 1.50(m, -NCH₂CH₂CH₃)

1.54 ~ 1.71(m, -CH₂CH₂CH₂-)

2.39 ~ 2.51(m, -CF(CF₃)CH₂-)

2.56(t, $J_{\text{HH}}=7.15\text{Hz}$, -NHCH₂CH₂CH₃)

2.69(t, $J_{\text{HH}}=6.42\text{Hz}$, -CH₂NHCH₂CH₂CH₃)

30

$^{19}\text{F-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{CFCl}_3) : \text{ppm}$ -144.0 ~ -143.6(-CF(CF₃)CF₂-)

-128.5(CF₃CF₂CF₂O-)

-125.9($J_{\text{HF}}=149\text{Hz}$, -CF(CF₃)CH₂-)

-82.2(CF₃CF₂CF₂O-)

-81.9 ~ -77.3(-CF(CF₃)CF₂O-, -CF₂O-

-)

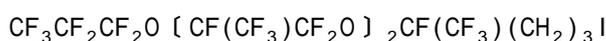
-78.9(-CF(CF₃)CF₂O-)

-78.2(-CF(CF₃)CH₂-)

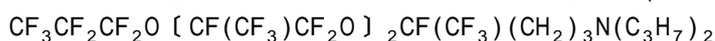
【0019】

実施例 2

窒素雰囲気下で、還流冷却器、滴下ロート、温度計および攪拌翼を取り付けた容量2Lの四口フラスコ中に、末端ヨウ素基を有するフルオロエーテル化合物(99.4 GC%)



170g(215ミリモル)およびテトラヒドロフラン 900mlを仕込み、攪拌しながら滴下ロートから、ジプロピルアミン(100 GC%)を109g(1.07モル)ゆっくりと室温下で加えた。滴下終了後、室温下で2時間攪拌し、さらに内温60 で7時間加熱攪拌を行った。その後、テトラヒドロフランを減圧下で留去すると、白色結晶が生じたのでこれを口過して分離し、末端ジプロピルアミノ基を有するフルオロエーテル化合物(98.5 GC%)



50

152.5g(収率92%)を得た。さらに脱色のため単蒸留を実施し、99.0 GC%の目的物148.7g(蒸留収率98%)を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 浦田 公彦

日本国茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 1 1 0 3 2 (J P , A)

特開平 0 4 - 1 7 8 3 5 7 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 3 3 8 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 213/02

C07C 217/26

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)