

(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2004-18394  
(P2004-18394A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 69/708</b>	C O 7 C 69/708	A 2 H O 2 5
<b>B01F 17/42</b>	B O 1 F 17/42	2 H O 9 6
<b>C07C 217/28</b>	C O 7 C 217/28	4 D O 7 7
<b>C07C 235/08</b>	C O 7 C 235/08	4 H O 0 6
<b>C07C 305/04</b>	C O 7 C 305/04	4 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-171609 (P2002-171609)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成14年6月12日 (2002. 6. 12)		ダイキン工業株式会社
			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
			梅田センタービル
		(74) 代理人	100065215
			弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治
		(74) 代理人	100105821
			弁理士 藤井 淳

最終頁に続く

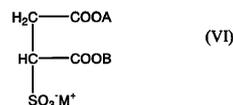
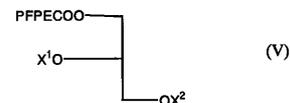
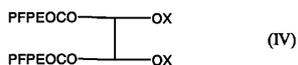
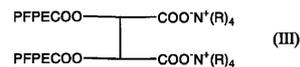
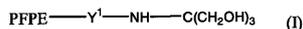
(54) 【発明の名称】 含フッ素両親媒性化合物

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素に溶解度の低い金属イオン、生体成分などの溶解度を向上させる

【解決手段】 下記の一般式 ( I ) ~ ( V I ) のいずれかで表されるペルフルオロポリエーテル基を含む両親媒性化合物：

【化 1】

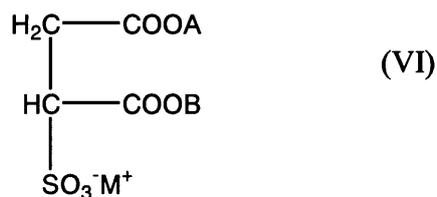
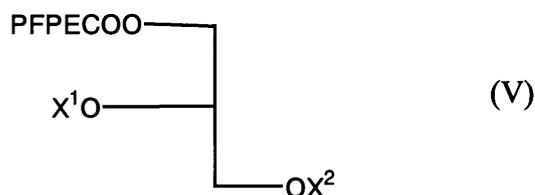
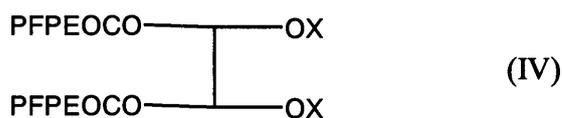
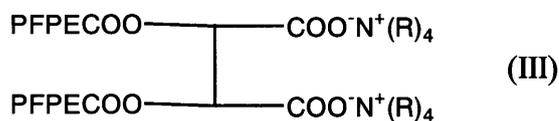
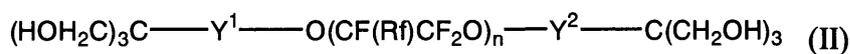
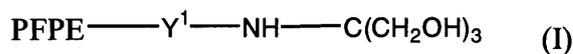


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の一般式 (I) ~ (VI) のいずれかで表されるペルフルオロポリエーテル基を含む両親媒性化合物：

## 【化 1】



10

20

30

〔式中、PFPEはペルフルオロポリエーテル基を示す。〕

Rは、水素原子、アルキル基、アリアル基またはアラルキル基を示す。

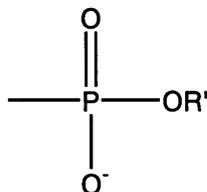
RfはFまたはCF<sub>3</sub>を示す。

Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、同一または異なって、連結基を表す。

Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属またはN(R)<sub>4</sub> (Rは前記に定義されたとおりである)を示す。

XはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup> (Mは前記に定義されたとおりである)または

## 【化 2】



40

(R'は、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Ra)<sub>3</sub><sup>+</sup> (Raは、同一または異なって、水素原子またはアルキル、アリアル、アラルキル基である。)を示す。

A, Bの一方或いは両方はペルフルオロポリエーテル基を示し、一方のみがペルフルオロ

50

ポリエーテル基の場合、他方はアルキル基、ペルフルオロアルキル基、またはシロキサン単位を含む基を示す。

X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は、一方が X (前記に定義されたとおりである) であり、他方が C O ( P F P E ) ( P F P E は、前記に定義されたとおりである) である。]

【請求項 2】

アニオン系、カチオン系及びノニオン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を請求項 1 に記載の両親媒性化合物と組合せて含む界面活性剤組成物。

【請求項 3】

請求項 1 の化合物を含む塗料またはインキのリベリング剤。

【請求項 4】

請求項 1 の化合物を含むレジスト剥離剤。

【請求項 5】

請求項 1 の化合物と液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む組成物。

【請求項 6】

請求項 1 の化合物と助溶媒を含む組成物の塗料、インキのリベリング剤またはレジスト剥離剤としての使用。

【請求項 7】

請求項 1 の化合物と助溶媒と液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む組成物の洗浄、乾燥、抽出、化学反応、高分子合成、電気化学反応、化学分析、染色、ナノクラスターなどの微粒子製造または触媒調製における使用。

【請求項 8】

助溶媒がメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリルなどの水溶性の極性溶媒である請求項 6 または 7 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な界面活性剤に関し、さらに詳細には、分子中へのフッ素原子の導入により耐薬品性、耐熱性の要求される技術分野、ないしは二酸化炭素を溶媒として用いる技術分野に利用される、フッ素系界面活性剤に関する。具体的用途としては、ベシクル剤、医療材料、酸素富化膜、各種潤滑剤の添加剤、塗料、インキのリベリング剤、レジスト剥離剤、洗浄用気泡剤、ドライクリーニング用洗浄剤、樹脂表面改質剤、高分子合成用分散剤、乳化剤、二酸化炭素への溶質溶解補助剤などが挙げられる。

【0002】

【従来の技術とその課題】

フッ素系界面活性剤はフッ素原子の導入により、通常の界面活性剤に比較して耐薬品性、耐熱性を有しながら、さらには低表面張力を達成できることが可能で、多くの分野で利用されている。このなかで近年、環境問題への配慮から、毒性が懸念される有機溶媒代替として二酸化炭素が注目されている。このような技術開発において、二酸化炭素に溶解度の低い金属イオン、生体成分などの溶解度を向上させる目的で、フッ素系界面活性剤が期待されている。しかしながら、このような新規な用途にまで有効な界面活性剤はこれまで非常に限られており、新規な界面活性剤開発が強く望まれている ( J . S u p e r c r i t . F l u i d s 1 9 9 0 , 3 , 5 1 . ) 。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、以下の含フッ素両親媒性化合物その組成物及びその用途に関する。

項 1 . 下記の一般式 ( I ) ~ ( V I ) のいずれかで表されるペルフルオロポリエーテル基を含む両親媒性化合物 :

【0004】

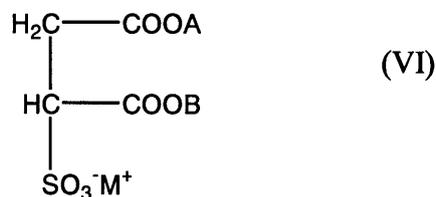
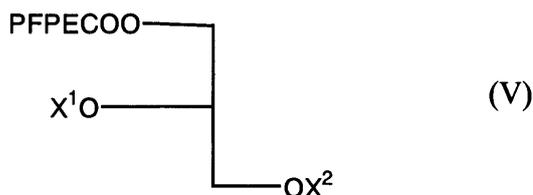
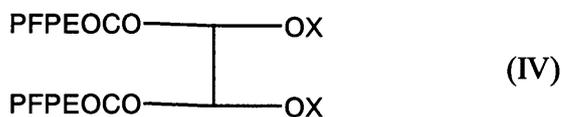
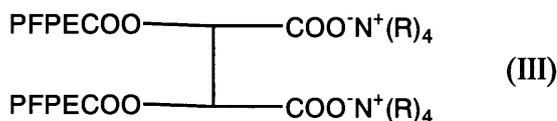
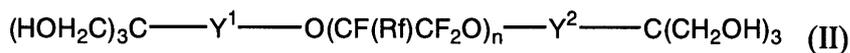
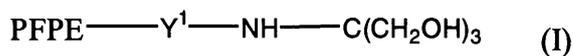
【化 3】

10

20

30

40



10

20

40

50

【0005】

〔式中、PFPEはペルフルオロポリエーテル基を示す。〕

【0006】

Rは、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

【0007】

RfはFまたはCF<sub>3</sub>を示す。

【0008】

Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、同一または異なって、連結基を表す。

【0009】

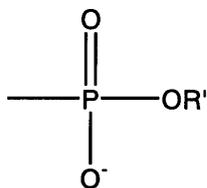
Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属またはN(R)<sub>4</sub>（Rは前記に定義されたとおりである）を示す。

【0010】

XはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>（Mは前記に定義されたとおりである）または

【0011】

【化4】



【0012】

（R'は、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Ra)<sub>3</sub><sup>+</sup>（Raは、同一または異なって、水素原子または

アルキル、アリール、アラルキル基である。)を示す。

【0013】

A, Bの一方或いは両方はペルフルオロポリエーテル基を示し、一方のみがペルフルオロポリエーテル基の場合、他方はアルキル基、ペルフルオロアルキル基、またはシロキサン単位を含む基を示す。

【0014】

$X^1$  及び  $X^2$  は、一方が X (前記に定義されたとおりである) であり、他方が CO (PFPE) (PFPEは、前記に定義されたとおりである) である。]

項2. アニオン系、カチオン系及びノニオン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を項1に記載の両親媒性化合物と組合せて含む界面活性剤組成物。

10

項3. 項1の化合物を含む塗料またはインキのリベリング剤。

項4. 項1の化合物を含むレジスト剥離剤。

項5. 項1の化合物と液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む組成物。

項6. 項1の化合物と助溶媒を含む組成物の塗料、インキのリベリング剤またはレジスト剥離剤としての使用。

項7. 項1の化合物と助溶媒と液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む組成物の洗浄、乾燥、抽出、化学反応、高分子合成、電気化学反応、化学分析、染色、ナノクラスタなどの微粒子製造または触媒調製における使用。

項8. 助溶媒がメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリルなどの水溶性の極性溶媒である項6または7に記載の使用。

20

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の界面活性剤を使用したことによる、二酸化炭素を溶媒として用いる既存技術に対する優位な技術分野としては以下のものが挙げられる。

1) 二酸化炭素中での置換反応(ハロゲン化、スルフィド化、スルホン化)、付加反応(アルドール反応、ジールスアルダー反応)、還元反応、酵素反応(酸化、還元、加水分解)、高分子合成(分散重合、乳化重合、ラジカル重合、カチオン重合)、電気化学反応。

2) 二酸化炭素による抽出(蛋白質、リン脂質、色素、無機塩)

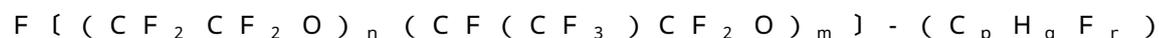
3) 二酸化炭素を溶媒とした、微粒子合成、無機材料合成、触媒調製

4) 二酸化炭素を溶媒とした化学分析

30

本発明の両親媒性化合物において:

ペルフルオロポリエーテル(PFPE)基としては、



[式中、nは0~10の整数、mは0~10の整数、 $1 \leq m+n \leq 20$ ;  $p=1 \sim 5$ 、 $q+r=2p+1$ 、 $1 \leq r \leq 2p+1$ 、 $0 \leq q \leq 2n$ である。]

で表される基が例示される。

【0016】

アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の炭素数1~6の直鎖状又は分枝状のアルキル基が挙げられる。

40

【0017】

ペルフルオロアルキル基は、前記アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基である。

【0018】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トルイル基、キシリル基などの炭素数6~14のアリール基が挙げられる。

【0019】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7~15のアラルキル基が挙げられる。

【0020】

50

連結基としては、カルボニル基 (CO)、アミド基 (CONH)、エステル基 (COO)、チオエステル基 (COS)、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-$  が例示される。

【0021】

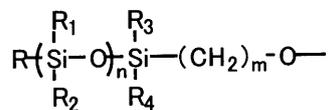
アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどが例示される。

【0022】

シロキサン単位を含む基としては、以下が例示される：

【0023】

【化5】



10

【0024】

ここで  $n = 1 \sim 200$ 、 $m = 1 \sim 10$  であり、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は同一ないしそれぞれ異なり、アルキル、アリールまたはアラルキル基である（先に例示されたとおりである）。

【0025】

本発明の一般式 (I) ~ (VI) のいずれかに記載の化合物は、単独で、或いは他の界面活性剤または助溶媒と併用して使用することができる。併用される他の界面活性剤としては、フッ素系アニオン界面活性剤、フッ素系ノニオン界面活性剤、フッ素系カチオン界面活性剤、フッ素系ベタイン界面活性剤等のフッ素系界面活性剤、炭化水素系ノニオン界面活性剤、炭化水素系アニオン界面活性剤、炭化水素系カチオン界面活性剤、炭化水素系ベタイン界面活性剤等の炭化水素系界面活性剤を挙げることができる。助溶媒としてはメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、トルエン、ヘキサン、プロパノール、ブタノール、エーテル、THF、ジクロロメタンなどが挙げられるが、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリルなどの水溶性の極性溶媒が望ましい。

20

【0026】

一般式 (I) ~ (VI) の界面活性剤の使用量は、好ましくは  $10 \sim 100$  重量%、より好ましくは  $50$  重量% 以上であり、他の界面活性剤の使用量は、各々好ましくは  $0 \sim 90$  重量%、より好ましくは  $50$  重量% 以下である。

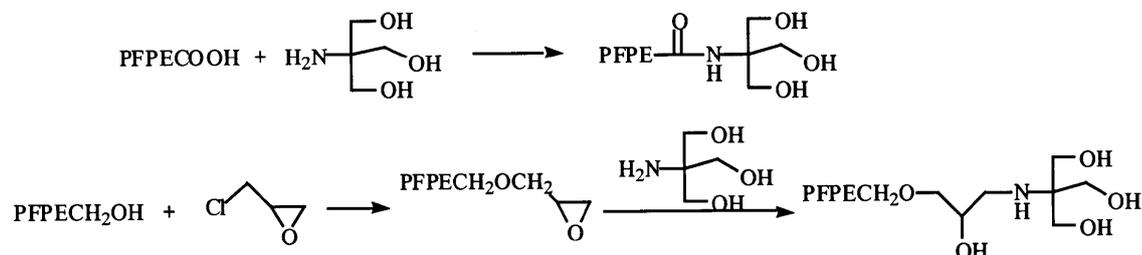
30

【0027】

本発明の式 (I) の化合物の製造法を以下に例示する。

【0028】

【化6】



40

【0029】

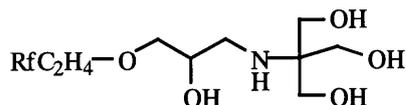
これまでペルフルオロアルキルカルボン酸アミドで親水性の高いものではジアミン (US 3555089)、ヒドロキシアミン (US 3274244、3472894) を原料としたものが知られている。これに対して、最近沢田らは、含フッ素トリス (ヒドロキシメチル) メチルアミドオリゴマーが水中でゲル化することを報告しており、トリス (ヒドロキシメチル) メチルアミド基が親水性付与の点で優れていることを示している (Bull. Chem. Soc. 1997, 70, 2839)。トリス (ヒドロキシメチル) メチルアミノ基を有するフッ素系化合物としては、以下に示すような防曇防霧剤が特

50

開平 4 - 7 2 3 4 0 号公報に報告されている。

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



【 0 0 3 1 】

しかしこの化合物は、疎水性基が剛直な構造のペルフルオロアルキル基であるため、使用にあたり溶解度に難点がある。そこで本発明者は親水性が高く、二酸化炭素や有機溶媒にも十分な溶解度の期待できる両親媒性物質として、疎水性基としてペルフルオロポリエーテル基を有し、親水性基としてトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ基を有するフッ素化合物を開発した。

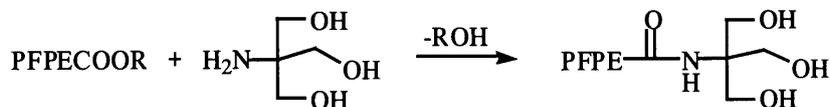
10

【 0 0 3 2 】

本化合物は共に入手容易な含フッ素カルボン酸や含フッ素アルコール類とトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミンから簡便に合成できる。具体的には以下の反応式に示した様に、カルボン酸エステルとトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミンを、無溶媒ないしは適当な溶媒中でエステル-アミド交換させることによりアミドが合成できる：

【 0 0 3 3 】

【 化 8 】



20

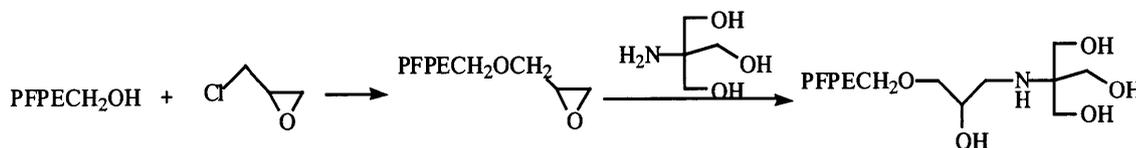
【 0 0 3 4 】

(式中、PFPE, Rは前記に定義されたとおりである。)  
ここで溶媒はDMF、DMAなどのアミド、DMSO、エタノール、メタノールなどのアルコール、ジオキサン、THF、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテルが使用できるが、ジオキサン、THFなどのエーテルないしDMF、DMSOが望ましい。反応時間は、1~24時間、反応温度としては室温から溶媒の還流温度で高収率で反応が進行する。PFPECOOR 1モルに対し、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミンを1モルから過剰量使用する。

30

【 0 0 3 5 】

【 化 9 】



40

【 0 0 3 6 】

またアルコールとエピクロロヒドリンから、公知の手法(特開昭52-25087)に準じて合成できる含フッ素エポキシ化合物への、アミンの求核付加反応によるヒドロキシアミド類の合成は、以下に示すように、適当な溶媒中で過熱することにより行なうことが出来る。ここでの溶媒はメタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類、DMF、DMA、DMSOのような極性の高い溶媒が好ましい。反応温度は室温から溶媒の還流する温度、反応時間は1~24時間、含フッ素エポキシ化合物1モルに対し、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミンを1モル程度使用することにより反応は有利に進行する。

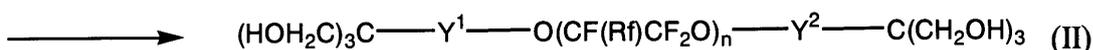
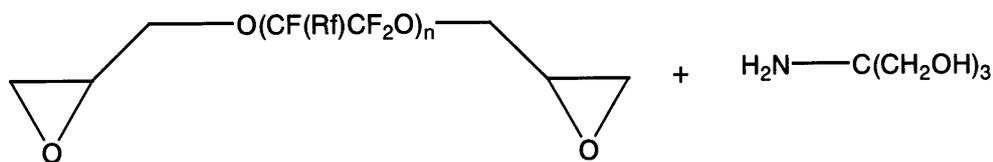
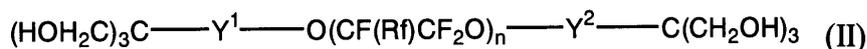
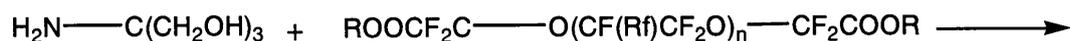
【 0 0 3 7 】

一般式(II)の化合物の合成法を以下に示す。

50

【 0 0 3 8 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 9 】

(式中、R f 及び n は前記に定義されるとおりである。)

トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミンとジエステルまたはジエポキシ化合物との反応は、上記式(I)と同様の溶媒、反応温度、反応時間などの条件下に、ジエステルまたはジエポキシ化合物1モルに対しトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン2モルないし過剰量を使用して行うことができる。

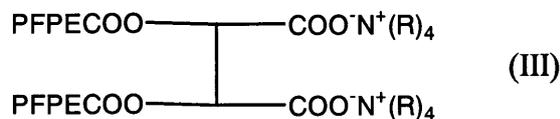
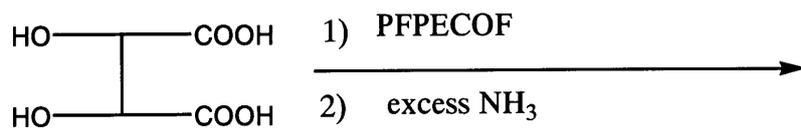
20

【 0 0 4 0 】

一般式(III)の化合物の製造法を以下に示す。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 4 2 】

(式中、P F P E、R は前記に定義されるとおりである。)

反応は、酒石酸1モルに対し、P F P E C O F を2モルから過剰量使用し、次いで過剰量のアンモニアを加えてジメトキシエタン、ジグリム、T H F などのエーテル系溶媒中、0 から室温程度の温度下に1 ~ 2 4 時間反応させることにより有利に進行する。

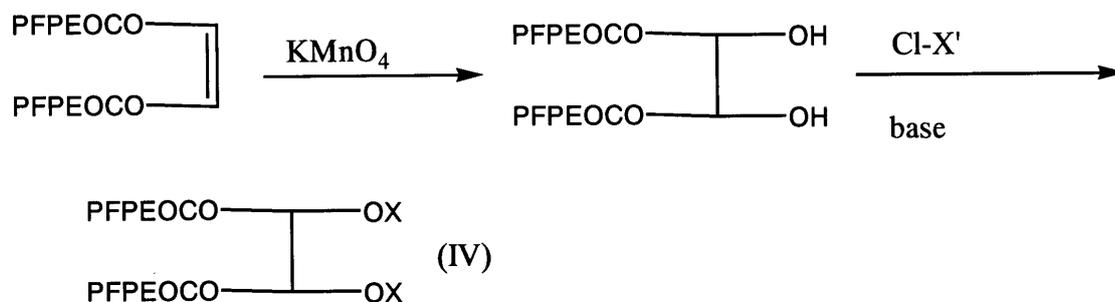
【 0 0 4 3 】

一般式(IV)の化合物の製造法を以下に示す。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 2 】

40



## 【0045】

10

(式中、PFPE、Mは前記に同じ。Cl-X'は、Cl-SO<sub>3</sub>HまたはCl-PO<sub>3</sub>R'を示す。)

フマル酸のジPFPEエステルを当量～過剰量の $\text{KMnO}_4$ を用い、テトラブチルアンモニウムプロミドなどの相間移動触媒の存在下、水- $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ などの有機溶媒との2層系で攪拌しながら反応させジオールを得る。次いで、該ジオール1モルに対しを2モル～過剰量の $\text{ClSO}_3\text{H}$ などのCl-X'と反応させ、必要に応じてMOHで中和することにより、目的の式(IV)の化合物を得ることができる。反応は室温程度で1～24時間行う。

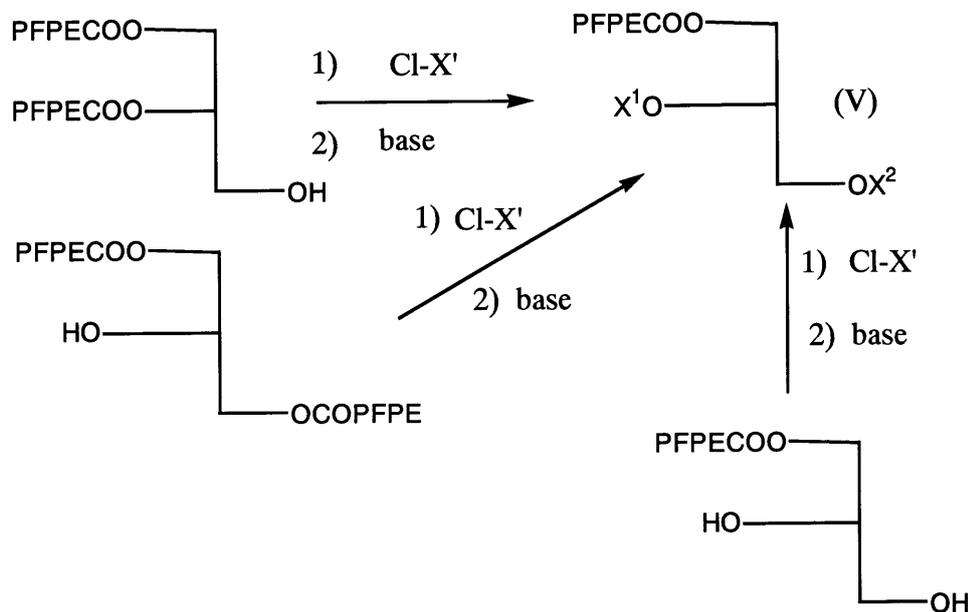
## 【0046】

一般式(V)の化合物は、以下のように合成することができる。

20

## 【0047】

## 【化13】



30

## 【0048】

40

(式中、PFPE、Mは前記に定義されたとおりである。Cl-X'は、Cl-SO<sub>3</sub>HまたはCl-PO<sub>3</sub>R' (R'は前記に定義されたとおりである。)を示す。)

反応は、一般式(IV)の化合物の合成法と同様にして行うことができる。

## 【0049】

次に、一般式(VI)の化合物及びその合成法について以下に説明する。

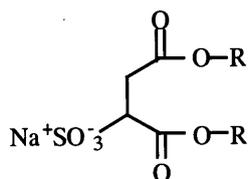
## 【0050】

最近二酸化炭素中に水を溶解させる能力の高い界面活性剤が報告された(化学工学会第66年会講演番号H123; Langmuir 2001, 17, 274)。具体的には以下に示される、いわゆるスルフォコハク酸エステル塩(以下AOT)のペルフルオロアルキルアナログである。

50

【 0 0 5 1 】

【 化 1 4 】



R=CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, HCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-, HCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>-

【 0 0 5 2 】

一方、二酸化炭素用界面活性剤として有効な化合物に必要なフルオロアルキル基としては、ペルフルオロポリエーテル基が知られている。以下に示すようなペルフルオロポリエーテルカルボン酸アンモニウム塩

F - ( C F ( C F <sub>3</sub> ) C F <sub>2</sub> O ) <sub>n</sub> C F ( C F <sub>3</sub> ) C O O <sup>-</sup> N H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( 式中、 n は 1 以上の整数 ) が最も良く研究されている ( Science 1996, 271, 624. ; J. Org. Chem. 1999, 64, 1201. )。

【 0 0 5 3 】

本発明者も含フッ素カルボン酸アンモニウムの二酸化炭素中での界面活性機能の検討過程で、ペルフルオロアルキル基よりもペルフルオロポリエーテル基を有する化合物の方が、二酸化炭素への溶解性並びに界面活性機能が優れていることを見出した ( 参考例 1 B 参照 )。

20

【 0 0 5 4 】

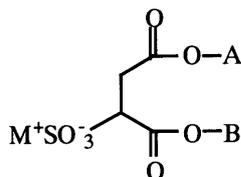
以上の知見を元に、これまで有効なフッ素系界面活性剤として知られた A O T フルオロアルキルアナログの機能をより高めるために、今回本発明者は A O T のアルキル基にペルフルオロポリエーテル基を有する界面活性剤を発明した。

【 0 0 5 5 】

具体的には一般式 ( V I ) に示す通りである。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 5 】



一般式 (VI)

30

【 0 0 5 7 】

( 式中、 A , B は前記に定義されるとおりである。 )

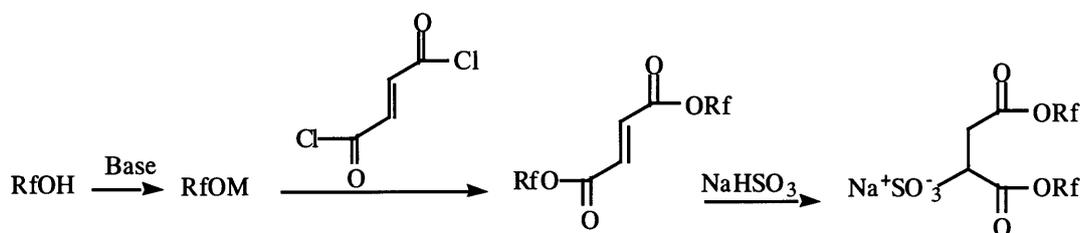
本発明の化合物はフマル酸クロリドに含フッ素アルコールのアルコラートを反応させることにより、フマル酸ジエステルを合成し、さらにこれに N a H S O <sub>3</sub> を付加することにより容易に合成することが出来る。すなわち以下に示すように、先にアルコールと塩基から誘導されるアルコラートにフマル酸クロリドを滴下してフマル酸ジエステルを合成する。さらにこれを適当な溶媒中、 N a H S O <sub>3</sub> の水溶液と反応させる。ここでアルコラートを形成する金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属が挙げられ、これらはブチルリチウム、金属水素化物、メタノールなどの金属アルコラート、あるいはナトリウムアミドなどの金属アミドなどを塩基として、これらとアルコールとを適当な溶媒中で反応させることにより調製できる。ここで用いられる溶媒としてはエーテル、 T H F、トルエン、メタノール、エタノール、 D M F、 D M S O が挙げられる。ここでの反応温度としては - 1 0 0 ~ 1 2 0 くらいであるが、 - 7 8 ~ 4 0 が望ましい。

40

【 0 0 5 8 】

【 化 1 6 】

50



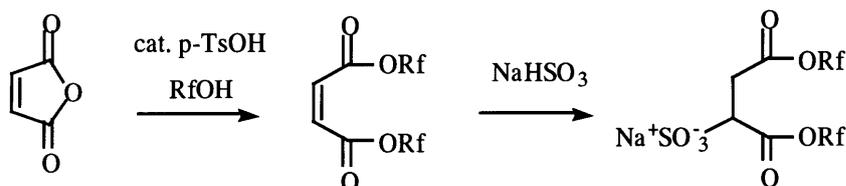
Rf=ペルフルオロポリエーテル基

【0059】

従来知られていた含フッ素AOTアナログの合成法は(Bull. Chem. Soc. 1991, 64, 3262)フルオロアルコールとマレイン酸無水物をアルキルスルホン酸触媒下、トルエンないしベンゼン中、脱水エステル化を行なうことにより、中間体であるフマル酸ジエステルを合成している。

【0060】

【化17】



【0061】

この方法は反応条件、使用する試薬のコストなどに利点があるが、フルオロアルコールは一般にフッ素原子由来の電子効果と、立体効果によりエステル化への反応性が低く、従来法による報告例でも収率が30%程度の例が多い。また本件の化合物合成では参考例2B以降に示すように、1工程目を従来法に従うと目的物であるマレイン酸エステルが得られない。さらにより収率の改善を狙って、フマル酸クロリドとアルコールをアミンの存在下に検討したが、目的物の収率が低いか、原料であるアルコールの反応性が低いものでは目的物が得られない。さらにアルコールとカルボン酸を縮合剤(DCC, DPPA)存在下に検討したが、目的物を実用的な収率で得ることは出来なかった。

【0062】

【実施例】

本発明の化合物を以下に示す合成例により具体的に説明するが、本発明はここに挙げた化合物だけに限定されるものではない。

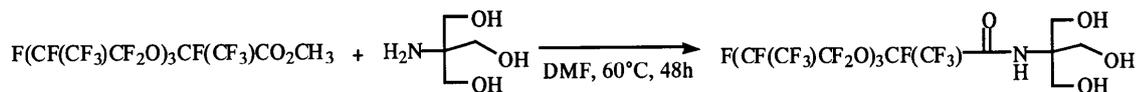
【0063】

なお、実施例1A~4Aは、一般式(I)または(II)の化合物に関するものである。

実施例1A

【0064】

【化18】



【0065】

ペルフルオロポリエーテルカルボン酸メチルエステル(MW=676、なお本発明の実施例で用いたペルフルオロカルボン酸エステル類は、常法によりカルボン酸とアルコールより脱水エステル化により容易に得られる)(1.66g, 2.46mmol)とトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン(297.8mg, 2.46mmol)をDMF(10ml)中、60で48時間過熱した。冷後、減圧下に溶媒を留去すると目的物が

10

20

30

40

50

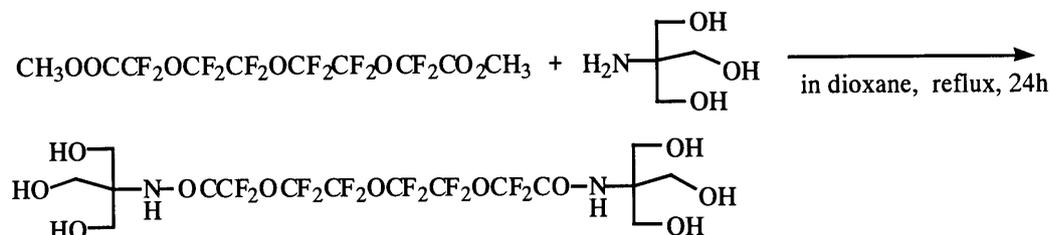
定量的に得られた。無色粘稠性物質： $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：3.75 - 3.90 (m)。  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：ppm -144.0 ~ -145.0 (m)， -129.6 ~ -130.6 (m)， 129.35 (s)， -83.8 ~ -84.6 (m)， -77.5 ~ -83.0 (m)。 IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ )：3386, 1719, 1526, 1306, 1239, 1202, 1153。 MS (FAB)  $m/z$  766 ( $\text{M}^+ + 1$ )。 HRMS Found： $m/z$  766.019。 Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NF}_2_3$ ： $\text{M} + 1$ , 766.017。

#### 実施例 2 A

【0066】

10

【化19】



【0067】

20

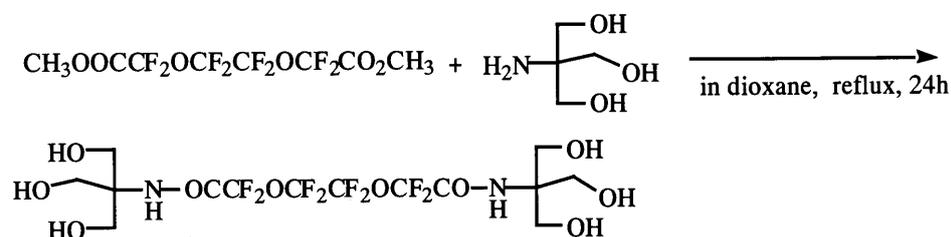
ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸ジメチルエステル (MW = 466) (466 mg, 1 mmol) とトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン (243 mg, 2 mmol) を、ジオキサン (10 ml) 中で24時間過熱還流した。冷後、減圧下に溶媒を除去すると、目的物が定量的に得られた。無色粘稠性物質： $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：3.82 (bs)。  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：ppm -76.6 ~ -77.8 (m, 4F)， -87.6 ~ -88.5 (m, 8F)。 IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ )：3389, 1716, 1521, 1356, 1206, 1140。

#### 実施例 3 A

【0068】

30

【化20】



【0069】

40

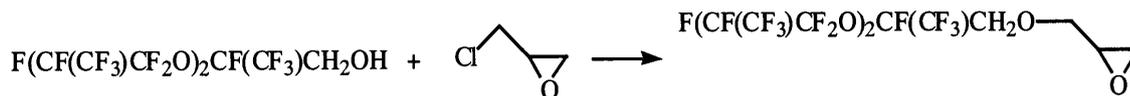
ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸ジメチルエステル (MW = 350) (350 mg, 1 mmol) とトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン (243 mg, 2 mmol) を、ジオキサン (10 ml) 中で24時間過熱還流した。冷後、減圧下に溶媒を除去すると、目的物が定量的に得られた。無色粘稠性物質： $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：3.80 (bs)。  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )：ppm -77.92 (t,  $J = 11.4\text{ Hz}$ , 4F)， -88.83 (t,  $J = 11.4\text{ Hz}$ , 4F)。 IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ )：3390, 1718, 1523, 1356, 1210, 1139。

#### 実施例 4 A

【0070】

50

## 【化21】



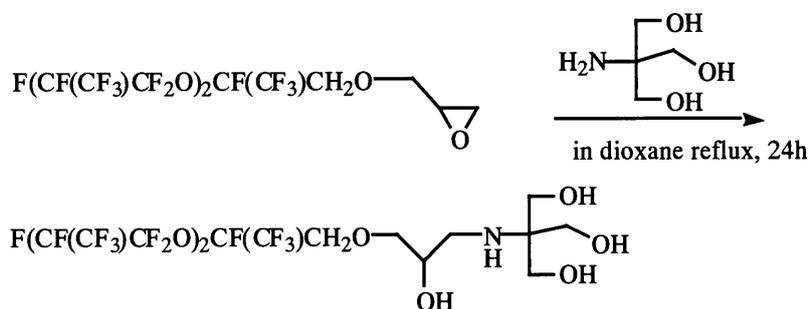
## 【0071】

ペルフルオロポリエーテルアルコール (MW = 482) (4.82 g, 10 mmol) とエピクロロヒドリン (1.85 g, 20 mmol) の混合物に、水酸化ナトリウム (400 mg, 10 mmol) の水溶液 (450 ml) を 100 で、30 分間かけゆっくりと滴下した。冷後、反応物を酢酸エチルで抽出し、溶媒留去後、カラムクロマト (SiO<sub>2</sub>, n-hexane-EtOAc = 10:1) で精製して、含フッ素エポキシ化合物を得た (3.09 g, 58%)。無色油状物質: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.62 (d-d, J = 4.8, 2.6 Hz, 1H), 2.82 (d-d, J = 4.8, 4.8 Hz, 1H), 3.12 ~ 3.20 (m, 1H), 3.42 ~ 3.55 (m, 1H), 3.90 ~ 4.05 (m, 1H), 4.10 ~ 4.25 (m, 2H). IR (neat, cm<sup>-1</sup>): 1307, 1236, 1202, 1159, 1121, 994.

10

## 【0072】

## 【化22】



20

## 【0073】

先に得られたエポキシ化合物 (82 mg, 0.15 mmol) とトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン (18.5 mg, 0.15 mmol) を、ジオキサン (2 ml) 中で 24 時間加熱還流した。冷後、溶媒を留去して目的物を得た。無色粘稠性物質: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 3.42 ~ 3.80 (m, 8H), 3.90 ~ 4.02 (m, 1H), 4.04 ~ 4.26 (m, 2H). IR (neat, cm<sup>-1</sup>): 3448, 1338, 1307, 1260, 1156, 1085.

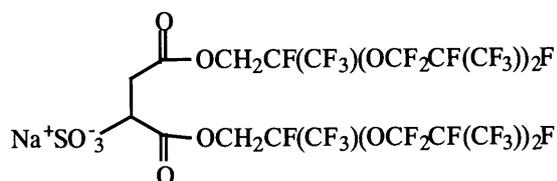
30

## 実施例 1 B

Bis(1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanyl) sulfosuccinate sodium salt の合成

## 【0074】

## 【化23】



化合物 1

40

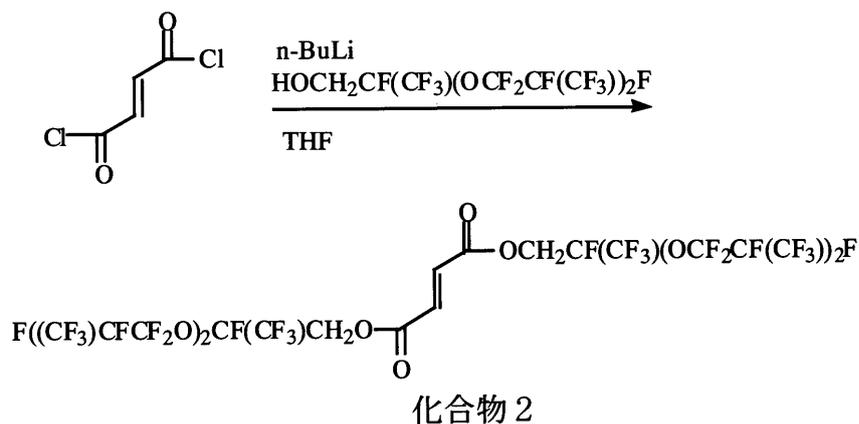
## 【0075】

Bis(1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanyl) fumarate の合成

50

【 0 0 7 6 】

【 化 2 4 】



10

【 0 0 7 7 】

1 H, 1 H - p e r f l u o r o - 2 , 5 - d i m e t h y l - 3 , 6 - d i o x a n o n a n - 1 - o l ( 9 . 6 4 g , 2 0 m m o l ) の T H F 溶 液 ( 5 0 m l ) に - 7 8 で 1 . 5 M n - B u L i ヘ キ サ ン 溶 液 ( 1 3 m l , 2 0 m m o l ) を 滴 下 し、 0 で この 溶 液 を 3 0 分 間 攪 拌 し、 リ チ ウ ム ア ル コ ラ ー ト を 調 製 し た。 この 溶 液 に - 7 8 で フ マ ル 酸 ク ロ リ ド ( 1 . 5 3 g , 1 0 m m o l ) の T H F 溶 液 ( 1 0 m l ) を 滴 下 し、 室 温 で 1 5 時 間 攪 拌 し た。 氷 水 中 に 反 応 液 を 開 け エ ー テ ル で 抽 出 し た。 有 機 相 を 硫 酸 マ グ ネ シ ウ ム で 脱 水 以 後、 溶 媒 を 留 去 し た。 残 渣 を 減 圧 下 に 蒸 留 し ( b p . 1 3 0 / 1 m m H g )、 化 合 物 2 を 得 た ( 1 4 . 8 9 g , 7 1 % )。

20

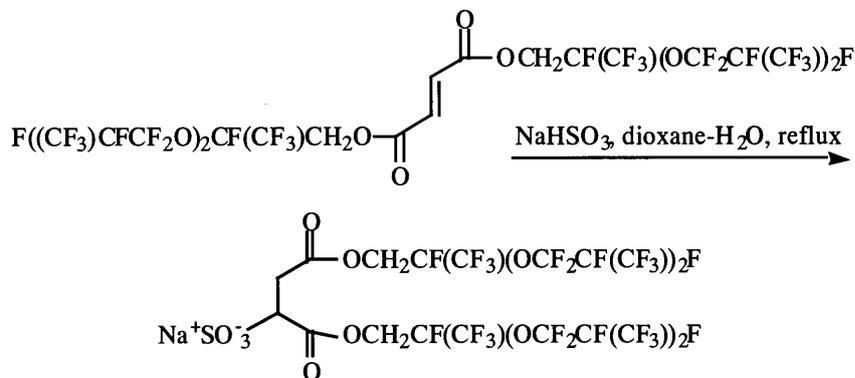
$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ) : 5 . 0 6 ( d ,  $J = 11.8\text{ Hz}$  , 4 H ) , 6 . 9 4 ( s , 2 H ) .  $\text{IR}$  ( K B r ,  $\text{cm}^{-1}$  ) : 1 7 5 3 , 1 3 0 6 , 1 2 3 7 , 1 2 0 2 , 1 1 5 6 .  $\text{MS}$  ( E I )  $m/z$  1 0 4 4 (  $\text{M}^+$  ) , 1 0 2 5 (  $\text{M}^+ - \text{F}$  ) , 9 7 5 (  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$  ) , 8 5 9 (  $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$  ) , 5 6 3 (  $\text{M}^+ - \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}$  ) .  $\text{HRMS Found}$  :  $m/z$  1 0 4 3 . 9 5 1 0 .  $\text{Calcd for C}_{22}\text{H}_6\text{O}_8\text{F}_{34}$  :  $\text{M}$  , 1 0 4 3 . 9 5 2 0 .

30

化合物 1 の 合 成

【 0 0 7 8 】

【 化 2 5 】



40

【 0 0 7 9 】

化 合 物 2 ( 6 5 0 . 4 m g , 0 . 6 2 m m o l ) と  $\text{NaHSO}_3$  ( 2 0 0 m g ) を  $\text{Dioxane-H}_2\text{O}$  ( 5 : 1 ) 混 合 溶 液 中 4 8 時 間 加 熱 還 流 し た。 溶 媒 留 去 後、 反 応 物 を ソ ッ ク ス レ ー 抽 出 し ( 溶 媒 ア セ ト ン )、 化 合 物 1 を 得 た ( 3 7 9 m g , 5 4 % )。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CF}_3\text{COOD}$  ) : 3 . 4 3 - 3 . 5 7 ( m , 2 H ) , 4 . 6 5 - 5 . 0 5 ( m , 5 H ) .  $\text{IR}$  ( K B r ,  $\text{cm}^{-1}$  ) : 1 7 6 1 , 1 3 1

50

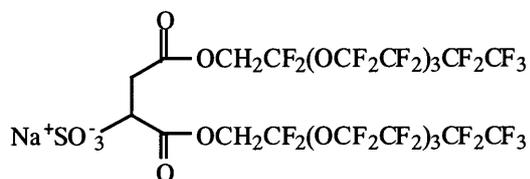
0, 1240, 1158. MS (FAB) m/z 1149 (M<sup>+</sup> + 1).  
 HRMS Found: m/z 1148.913. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>7</sub>O<sub>11</sub>SF<sub>34</sub>Na : M + 1, 1148.914.

実施例 2 B

Bis(1H, 1H-perfluoro-3, 6, 9-trioxatridecanyl) sulfosuccinate sodium salt (化合物 3) の合成

【0080】

【化26】



10

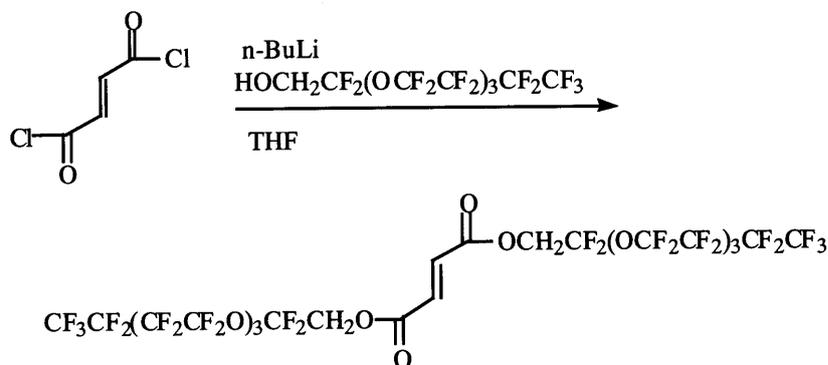
化合物 3

【0081】

Bis(1H, 1H-perfluoro-3, 6, 9-trioxatridecanyl) fumarate (化合物 4) の合成

【0082】

【化27】



20

化合物 4

30

【0083】

1H, 1H-perfluoro-3, 6, 9-trioxatridecan-1-ol (1.10 g, 2 mmol) の THF 溶液 (2 ml) に -78 で 1.5 M n-BuLi へキサン溶液 (1.33 ml, 2 mmol) を滴下し、0 でこの溶液を 30 分間攪拌し、リチウムアルコラートを調製した。この溶液に -78 でフマル酸クロリド (153 mg, 1 mmol) の THF 溶液 (2 ml) を滴下し、室温で 15 時間攪拌した。氷水中に反応液を開けエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで脱水以後、溶媒を留去した。残渣をカラムクロマト (SiO<sub>2</sub>, n-hexane-EtOAc = 10 : 1) に付し、化合物 4 を得た (714 mg, 61%)。

40

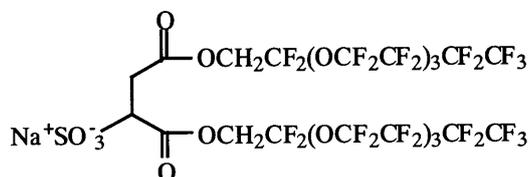
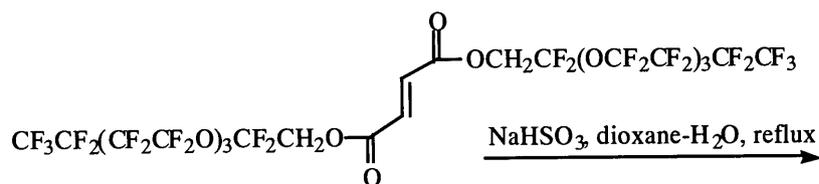
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 4.89 (t, J = 9.2 Hz, 4H), 6.97 (s, 2H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1752, 1308, 1215, 1145, 1120. MS (EI) m/z 1176 (M<sup>+</sup>), 1158 (M<sup>+</sup> + H - F), 1058 (M<sup>+</sup> + H - CF<sub>2</sub> - CF<sub>3</sub>), 942 (M<sup>+</sup> + H - OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 826 (M<sup>+</sup> + H - (OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 710 (M<sup>+</sup> + H - (OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). HRMS Found: m/z 1175.9354. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>6</sub>O<sub>10</sub>F<sub>38</sub> : M, 1175.9348.

化合物 3 の合成

50

【0084】

【化28】



10

【0085】

化合物4 (700 mg, 0.6 mmol) と NaHSO<sub>3</sub> (200 mg) を Dioxane-H<sub>2</sub>O (5:1) 混合溶液中 24 時間加熱還流した。溶媒留去後、反応物をソックスレー抽出し (溶媒アセトン)、目的物を得た (512 mg, 65%)。

<sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>COOD): 3.41 - 3.62 (m, 2H), 4.56 - 4.80 (m, 5H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1760, 1309, 1220, 1146. MS (FAB) m/z 1281 (M<sup>+</sup> + 1). HRMS Found: m/z 1280.895. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>8</sub>O<sub>13</sub>SF<sub>38</sub>Na: M+1, 1280.898.

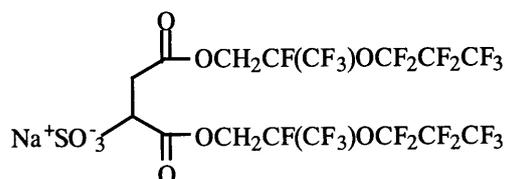
20

実施例3B

Bis(1H, 1H-perfluoro-2-methyl-3-oxahexyl) sulfosuccinate sodium salt (化合物5) の合成

【0086】

【化29】



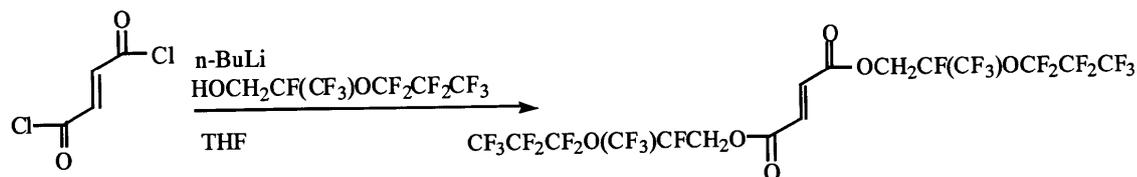
30

【0087】

Bis(1H, 1H-perfluoro-2-methyl-3-oxahexyl) fumarate の合成

【0088】

【化30】



化合物6

40

【0089】

1H, 1H-perfluoro-2-methyl-3-oxahexan-1-ol (6.32 g, 20 mmol) の THF 溶液 (20 ml) に -78 で 1.5 M n-

50

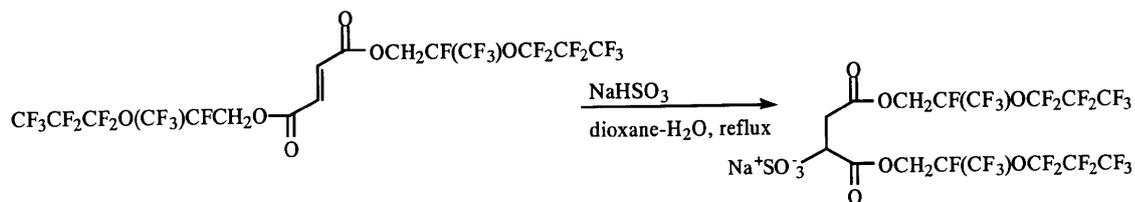
BuLiヘキサン溶液(13 ml, 20 mmol)を滴下し、0 でこの溶液を30分間攪拌し、リチウムアルコラートを調製した。この溶液に-78 でフマル酸クロリド(1.53 g, 10 mmol)のTHF溶液(10 ml)を滴下し、室温で15時間攪拌した。氷水中に反応液を開けエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで脱水以後、溶媒を留去した。残渣を減圧下に蒸留し(b.p. 140 / 20 mmHg)、化合物6を得た(4.69 g, 70%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 4.96 - 5.20 (m, 4H), 6.96 (s, 2H).  $\text{IR}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1752, 1335, 1233, 1202, 1149, 999.  $\text{MS}$  (FAB)  $m/z$  713 ( $\text{M}+1$ ).  $\text{HRMS Found: } m/z$  642.984.  $\text{Calcd for } \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_6\text{F}_{19}$  :  $\text{M-CF}_3$ , 642.986.

化合物5の合成

【0090】

【化31】



20

【0091】

化合物6(4.96 g, 7 mmol)と $\text{NaHSO}_3$ (1.21 g)をDioxane-H<sub>2</sub>O(5:1)混合溶液中48時間加熱還流した。溶媒留去後、反応物をソックスレー抽出し(溶媒アセトン)、化合物5を得た(3.31 g, 58%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 3.08 - 3.35 (m, 2H), 4.12 - 4.23 (m, 1H), 4.60 - 5.05 (m, 4H).  $\text{IR}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1761, 1310, 1240, 1158.  $\text{MS}$  (FAB)  $m/z$  817 ( $\text{M}^++1$ ).  $\text{HRMS Found: } m/z$  816.942.  $\text{Calcd for } \text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_9\text{SF}_{22}\text{Na}$  :  $\text{M}+1$ , 816.944.

30

参考例1B

ペルフルオロポリエーテルカルボン酸アンモニウムとペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウムの界面活性効果

$\text{C}_{13}\text{F}_{27}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ を容量38 mlの窓付き耐圧装置に454 mg(1.4 wt%)封じ、これに二酸化炭素を導入して、これの二酸化炭素への溶解性を検討した。50、250 atmでも解け残りが見られた。

$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ を容量38 mlの窓付き耐圧装置に358 mg(1.4 wt%)封じ、これに二酸化炭素を導入して、これの二酸化炭素への溶解性を検討した。50、250 atmで溶解した。これにさらに水を $W_0$ 値が10となる計算量を導入し、同様な二酸化炭素密度で溶解性を検討したが、均一なマイクロエマルジョンを形成できなかった。

40

【0092】

これに対してペルフルオロポリエーテルカルボン酸アンモニウムでは、上記の密度の二酸化炭素に1.4 wt%の量まで非常に容易に溶解し、さらにこの系に水を導入した検討で以下の $W_0$ 値を示した。この結果から、ペルフルオロアルキル鎖の化合物に比較してペルフルオロポリエーテル鎖の化合物は二酸化炭素への溶解性に優れ、さらに界面活性剤として優れた性質を与えることが示唆された。

ペルフルオロポリエーテルカルボン酸アンモニウムの構造と $W_0$ 値

$\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$   $W_0 = 14$

50



## 参考例 2 B

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol とマレイン酸無水物の反応

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol (2g, 4.1mmol) マレイン酸無水物 (196mg, 2mmol) を p-トルエンスルホン酸 (100mg) の共存下にトルエン中で 15 時間加熱還流した。溶媒留去後、NMR, GLC, TLC により生成物を分析したところ、原料回収であり、目的物を検出することが出来なかった。

10

## 参考例 3 B

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol とマレイン酸の反応

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol (482mg, 1mmol) とマレイン酸 (58mg, 0.5mmol) を DCC (1 等量)、DMAP (0.1 等量) 存在下、塩化メチレン中、室温下に 24 時間反応させた。溶媒留去後、反応物を NMR により生成物を分析したところ、原料回収以外のピークも存在するが、原料に比較して少量であり、また多くの生成物の混合物であって、目的物を単離することが出来なかった。

20

## 参考例 4 B

ヘルフフルオロホリエーテルアルコールとマレイン酸の反応

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol (482mg, 1mmol) とマレイン酸 (58mg, 0.5mmol) を DPPA (1 等量)、トリエチルアミン (2 等量) 存在下、DMF 中、室温下に 24 時間反応させた。溶媒留去後、反応物を NMR により生成物を分析したところ、原料回収以外のピークも存在するが、原料に比較して少量であり、また多くの生成物の混合物であって、目的物を単離することが出来なかった。

## 参考例 5 B

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol とフマル酸クロリト<sup>ゝ</sup>の反応

1H, 1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanolan-1-ol (482mg, 1mmol) とフマル酸クロリト<sup>ゝ</sup> (76mg, 0.5mmol) を DMAP (0.1 等量)、ピリシ<sup>ン</sup>中、室温下に 15 時間反応させた。溶媒留去後、反応物を NMR により生成物を分析したところ、原料回収以外のピークも存在するが、目的物を検出することは出来なかった。

30

## 参考例 6 B

1H, 1H-perfluoro-3,6,9-trioxatridecan-1-ol とフマル酸クロリト<sup>ゝ</sup>の反応

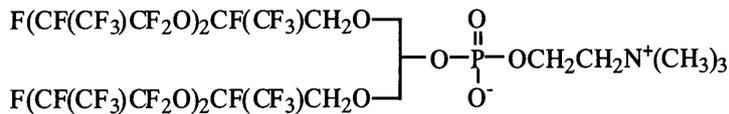
1H, 1H-perfluoro-3,6,9-trioxatridecan-1-ol (1.10g, 2mmol) とフマル酸クロリト<sup>ゝ</sup> (153mg, 1mmol) を DMAP (0.1 等量)、ピリシ<sup>ン</sup>中、室温下に 15 時間反応させた。溶媒留去後、残渣をカラムクロマト (SiO<sub>2</sub>, n-hexane-EtOAc = 10:1) に付し、化合物 4 を得た (294mg, 25%)。

40

## 実施例 1 C

【0093】

【化32】

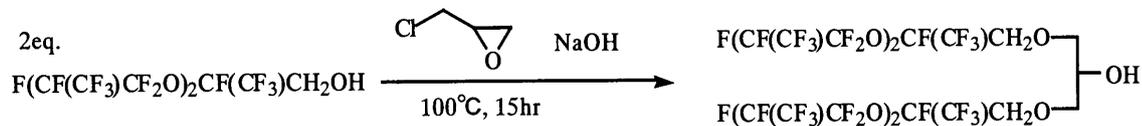


【0094】

の合成

【0095】

【化33】



10

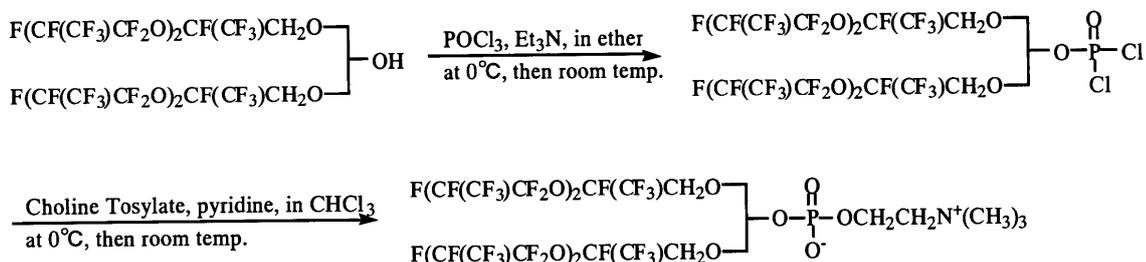
【0096】

ペルフルオロポリエーテルアルコール (MW = 482; 9.64 g, 20 mmol) とエピクロロヒドリン (925 mg, 10 mmol) の混合物に 100 で NaOH 水溶液 (NaOH 800 mg と H<sub>2</sub>O 800 mg から調製した) を滴下し、この温度で 15 時間撹拌した。冷後、反応物を水で希釈し、エーテル抽出した。溶媒を留去した後、生成物をカラムクロマト (SiO<sub>2</sub>, n-hexane-EtOAc = 10:1) で精製し、アルコール体 (6.63 g, 65%) を得た。アルコール体; 無色油状物質: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.16 (s, 1H), 3.58-3.70 (m, 4H), 3.88-4.00 (m, 1H), 4.00-4.12 (m, 4H). IR (neat, cm<sup>-1</sup>): 3448, 1236, 1202, 1159, 1121, 994. MS (FAB) m/z 1021 (M<sup>+</sup>1). HRMS Found: m/z 1020.995. Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>F<sub>34</sub> (M+1): 1020.996.

20

【0097】

【化34】



30

【0098】

先に合成したアルコール体 (72 mg, 0.07 mmol) を POCl<sub>3</sub> (10.8 mg, 0.07 mmol) のエーテル溶液に 0 で滴下し、さらにこれにトリエチルアミン (10 μl, 0.07 mmol) を加えた。この溶液を室温で一時間撹拌した後、溶媒を減圧下に留去した。残渣に 0 でコリントシレート (19.6 mg, 0.07 mmol), ピリジン (0.5 ml), クロロホルム (2 ml) を加え、さらに室温で 15 時間撹拌した。反応液に水を加えて酸クロリドを加水分解した後、溶媒を留去した。無色粘稠性物質: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 3.08-3.20 (m, 2H), 3.20-3.54 (m, 4H), 3.55-3.65 (m, 2H), 3.76-4.24 (m, 5H). MS (FAB) m/z 1186 (M<sup>+</sup>1). HRMS Found: m/z 1186.049. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>NPF<sub>34</sub> (M<sup>+</sup>1): 1186.052.

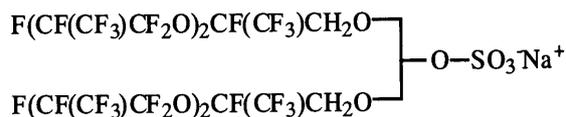
40

実施例 2 C

50

【 0 0 9 9 】

【 化 3 5 】

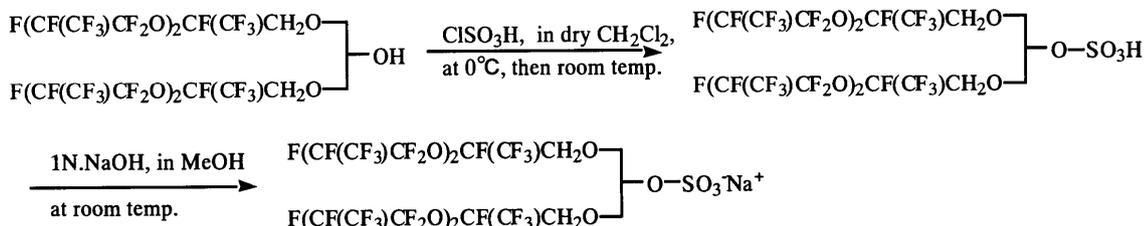


【 0 1 0 0 】

の合成

【 0 1 0 1 】

【 化 3 6 】



10

【 0 1 0 2 】

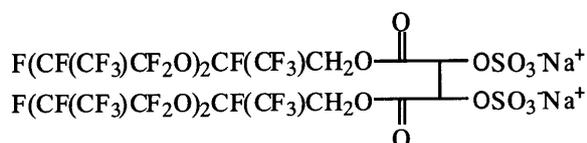
アルコール体 ( 1 3 3 m g , 0 . 1 3 m m o l ) の塩化メチレン ( 2 m l ) 溶液中に  $\text{ClSO}_3\text{H}$  ( 1 5 m g , 0 . 1 3 m m o l ) を 0 で滴下し、室温で 1 5 時間撹拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣を水 ( 2 m l ) に懸濁させ、これに 1 N 水酸化ナトリウム ( 0 . 1 m l ) を加えて室温で 1 5 時間撹拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣をメタノールで溶解させ、無機塩を除去した。  $^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CD}_3\text{OD}$  ) : 3 . 5 6 - 3 . 7 2 ( m , 2 H ) , 3 . 7 6 - 3 . 9 6 ( m , 3 H ) , 4 . 1 2 - 4 . 3 2 ( m , 4 H ) . IR ( neat ,  $\text{cm}^{-1}$  ) : 1 3 0 6 , 1 2 3 7 , 1 2 0 3 , 1 1 5 7 , 1 1 2 1 , 9 9 4 .

20

実施例 3 C

【 0 1 0 3 】

【 化 3 7 】



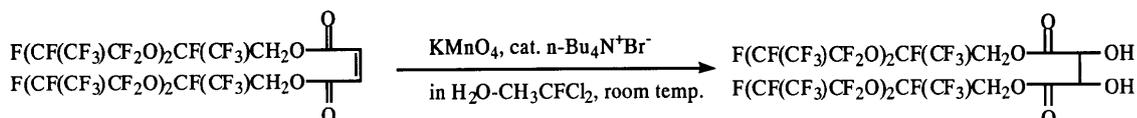
30

【 0 1 0 4 】

の合成

【 0 1 0 5 】

【 化 3 8 】



40

【 0 1 0 6 】

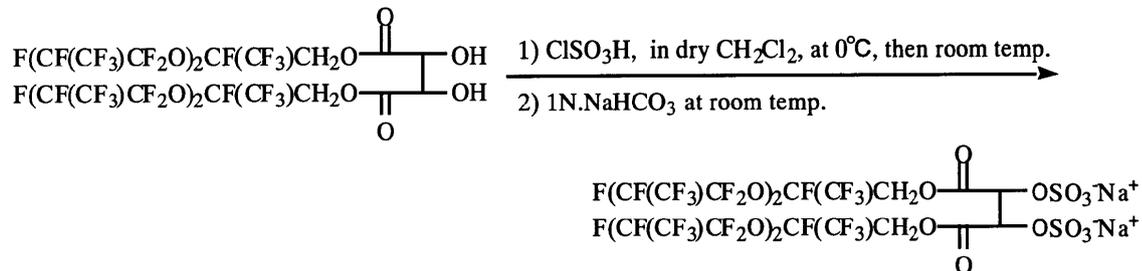
ペルフルオロポリエーテルフマル酸エステル ( 2 0 8 m g , 0 . 2 m m o l )  $\text{KMnO}_4$  ( 4 7 m g , 0 . 3 m m o l ) をテトラブチルアンモニウムブロミド ( 5 m g ) 存在下に、水 -  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  ( 1 - 5 m l ) 中で室温下に 1 5 時間撹拌した。生成物を  $\text{CH}$

50

$\text{CFCl}_2$  で抽出し、溶媒留去後の残渣をカラムクロマト ( $\text{SiO}_2$ ,  $n\text{-hexane-EtOAc} = 10:1$ ) で精製して、ジオール体を  $156\text{ mg}$  得た ( $72.3\%$ )。無色油状物質。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $4.30$  (bs,  $2\text{H}$ ),  $4.85 - 5.18$  (m,  $4\text{H}$ ),  $5.38 - 5.50$  (m,  $2\text{H}$ )。 IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3448$ ,  $1236$ ,  $1202$ ,  $1158$ ,  $994$ 。 MS (FAB)  $m/z$   $1079$  ( $M+1$ )。 HRMS Found:  $m/z$   $1078.967$ 。 Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{F}_3$  ( $M^+$ ):  $1078.965$ 。

【0107】

【化39】



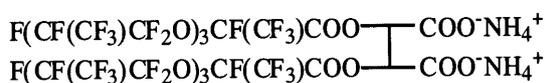
【0108】

ジオール体 ( $255\text{ mg}$ ,  $0.21\text{ mmol}$ ) の塩化メチレン ( $2\text{ ml}$ ) 溶液中に  $\text{ClSO}_3\text{H}$  ( $49\text{ mg}$ ,  $0.42\text{ mmol}$ ) を  $0^\circ\text{C}$  で滴下し、室温で  $15$  時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣を水 ( $2\text{ ml}$ ) に懸濁させ、これに  $1\text{ N NaHCO}_3$  ( $0.1\text{ ml}$ ) を加えて室温で  $15$  時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣をメタノールで溶解させ、無機塩を除去した。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $4.85 - 5.25$  (m,  $4\text{H}$ ),  $5.40 - 5.63$  (m,  $2\text{H}$ )。 MS (FAB)  $m/z$   $1239$  ( $M+1$ )。 HRMS Found:  $m/z$   $1238.878$ 。 Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_{16}\text{S}_2\text{F}_3$  ( $M+1$ ):  $1238.879$ 。

実施例 4 C

【0109】

【化40】

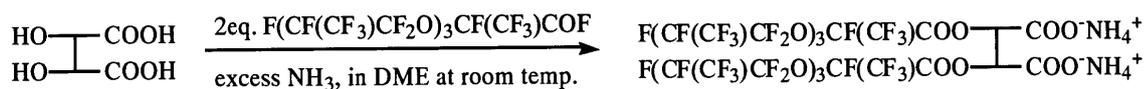


【0110】

の合成

【0111】

【化41】



【0112】

D-酒石酸 ( $151\text{ mg}$ ,  $1\text{ mmol}$ ) のジメトキシエタン溶液 ( $5\text{ ml}$ ) にペルフルオロポリエーテルカルボン酸 ( $1.33\text{ g}$ ,  $2\text{ mmol}$ ) を  $0^\circ\text{C}$  で加え、さらにこれに過剰量のアンモニアを通じた。この反応液を室温で  $15$  時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去し、目的物を得た (定量的)。無色粘稠物質。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $5.05$  (bs,  $2\text{H}$ )。 IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3212$ ,  $1728$ ,  $1635$ ,  $1303$ ,  $1240$ ,  $1202$ ,  $1148$ 。 MS (FAB)  $m/z$   $1473$  ( $M+1$ )。 HRMS Found:  $m/z$   $1472.944$ 。

10

20

30

40

50

Calcd for  $C_{28}H_{11}N_2O_{14}F_{46}$  ( $M^+$ ): 1472.946.

### ミセル形成能検討 1

窓付き耐圧装置 (内容量 38 ml) に実施例 1 A で得られたペルフルオロポリエーテルカルボン酸トリスヒドロキシメチルメチルアミド ( $MW = 765$ ) 440 mg と一定量の水を入れ、これに二酸化炭素を充てんし、50、250 気圧の条件で、W/C 型ミセルが均一になるかどうかを目視により判定した。なおこの時点の水の量から、同条件下に界面活性剤無しで二酸化炭素に溶解する水の量を差し引いて  $W_0$  値を算出した。 $W_0$  値 = 15。

### ミセル形成能検討 2

窓付き耐圧装置 (内容量 38 ml) に AOT-Fluoro analog (化合物 5) 500 mg と一定量の水を入れ、これに二酸化炭素を充てんし、50、250 気圧の条件で、W/C 型ミセルが均一になるかどうかを目視により判定した。なおこの時点の水の量から、同条件下に界面活性剤無しで二酸化炭素に溶解する水の量を差し引いて  $W_0$  値を算出した。 $W_0$  値 = 45。既存のフルオロアルキル基を有する AOT-Fluoro analog が、試験前に二酸化炭素へ溶解させるために一晩のエージング時間を必要とするのに対して、化合物 5 は非常に早い溶解速度を示した。

### 反応例 1

#### 超臨界二酸化炭素中での臭素化反応

容量 38 ml の耐圧装置に塩化ベンジル 126 mg (1 mmol), AOT-Fluoro analog ( $MW = 816$ ) 400 mg、これに KBr 119 mg (1 mmol)、水 176 mg ( $W = 20$ ) を封じた。これに二酸化炭素を導入して、50、250 atm で 20 時間攪拌させた。冷後、二酸化炭素をパージし、反応物をエーテルで抽出した。溶媒留去後、ガスクロマトグラフで生成物を分析した (臭化ベンジル収率 40%)。

### 反応例 2

#### 超臨界二酸化炭素中での還元反応 1

容量 50 ml の耐圧装置に実施例 1 A で得られたペルフルオロポリエーテルカルボン酸トリスヒドロキシメチルメチルアミド ( $MW = 765$ ) 76.5 mg (0.1 mmol), Wilkinson 触媒 9.25 mg (0.01 mol), カルボン 1 g (6.6 mmol) を封じた。これに二酸化炭素を導入して、34、74 atm で超臨界にした後、水素を分圧 10 atm まで詰めて室温で一時間反応させた。二酸化炭素をパージし、反応物をエーテルで抽出した。溶媒留去後、ガスクロマトグラフで生成物を分析した (ジヒドロカルボン収率 90%)。

### 反応例 3

#### 超臨界二酸化炭素中での還元反応 2

容量 50 ml の耐圧装置に実施例 1 A で得られたペルフルオロポリエーテルカルボン酸トリスヒドロキシメチルメチルアミド ( $MW = 765$ ) 76.5 mg (0.1 mmol), (R)-BINAP 16 mg (0.02 mol), グラニオール 3.8 g (20 mmol) を封じた。これに二酸化炭素を導入して、34、74 atm で超臨界にした後、水素を分圧 30 atm まで詰めて室温で 15 時間反応させた。二酸化炭素をパージし、反応物をエーテルで抽出した。溶媒留去後、ガスクロマトグラフで生成物を分析した (S-シトロネオール収率 75%、85% ee)。

### 反応例 4

#### 超臨界二酸化炭素中での酵素エステル化反応

容量 38 ml の耐圧装置に AOT-Fluoro analog ( $MW = 816$ ) 200 mg、これにリパーゼ (*Pseudomonas* sp.) 10 mg、リン酸緩衝液 (pH 6.8) 88 mg ( $W = 20$ )、ベンジルアルコール 1.08 g (10 mmol) オレイン酸 2.82 g (10 mmol) を封じた。これに二酸化炭素を導入して、40、250 atm で 20 時間攪拌させた。冷後、二酸化炭素をパージし、反応物をエーテルで抽出した。溶媒留去後、ガスクロマトグラフで生成物を分析した (エステ

ル体収率65%)。

#### 反応例5

超臨界二酸化炭素中での酵素酸化反応

容量38mlの耐圧装置にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 200 mg、これにcholesterol oxidase (Pseudomonas) 10 mg、リン酸緩衝液 (pH 7.0) 88 mg (W=20)、cholesterol 0.39 g (1 mmol) を封じた。これに二酸化炭素を導入して34、74 atmで超臨界にした後、酸素を分圧10 atmまで詰めて40、250 atmで20時間攪拌させた。冷後、二酸化炭素をパージし、反応物をエーテルで抽出した。溶媒除去後、ガスクロマトグラフで生成物を分析した (cholest-4-en-3-one 10 収率35%)。

#### 反応例6

超臨界二酸化炭素中での高分子合成 (PMMA)

容量50mlの耐圧装置にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 100 mg、これにMMA 1 g、AIBN 20 mgを封じた。これに二酸化炭素を導入して60、100 atmで20時間攪拌させた。冷後、二酸化炭素をパージし、反応物をTHFで抽出した。溶媒除去後、GPCで生成物を分析した (Mn=18000、収率65%)。

#### 抽出例1

タンパク質の抽出

容量38mlの耐圧装置 (窓付き) にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 400 mg、これにアルブミン (Bovine serum) 10 mg、水 176 mg (W=20) を封じた。これに二酸化炭素を導入して35、250 atmで20時間攪拌させた。窓からの目視により均一な溶液を確認した。 20

#### 抽出例2

リン脂質の抽出

容量38mlの耐圧装置 (窓付き) にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 400 mg、これにフォスファチジルコリン (黄卵由来) 30 mg、水 176 mg (W=20) を封じた。これに二酸化炭素を導入して40、250 atmで20時間攪拌させた。窓からの目視により均一な溶液を確認した。 30

#### 抽出例3

無機塩の抽出 (AgClO<sub>4</sub>)

容量38mlの耐圧装置 (窓付き) にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 400 mg、これにAgClO<sub>4</sub> 36 mg、水 176 mg (W=20) を封じた。これに二酸化炭素を導入して40、350 atmで20時間攪拌させた。窓からの目視により均一な溶液を確認した。

#### 抽出例4

無機塩の抽出 (NaCl)

容量38mlの耐圧装置 (窓付き) にAOT-Fluoroanalog (MW=816) 400 mg、これにNaCl 10 mg、水 176 mg (W=20) を封じた。これに二酸化炭素を導入して40、250 atmで20時間攪拌させた。窓からの目視により均一な溶液を確認した。 40

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 305/10	C 0 7 C 305/10	4 J 0 3 8
C 0 7 C 309/17	C 0 7 C 309/17	4 J 0 3 9
C 0 7 F 9/09	C 0 7 F 9/09	V
C 0 9 D 7/12	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 11/00	C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004	5 0 4
G 0 3 F 7/42	G 0 3 F 7/42	

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 永井 隆文

茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境研究所内

(72)発明者 藤井 和久

茨城県つくば市御幸が丘3番地 株式会社ダイキン環境研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA16 AA18 AB16 CC04

2H096 AA25 GA11 LA03

4D077 AB05 AB06 AB10 AB14 AC01 AC05 AC07 BA02 BA13 BA15

DD29 DE07Y DE08Y DE10Y DE29Y DE32Y DE35Y

4H006 AA01 AA03 AB68 BM10 BM71 BP10 BS70 KC12 KF10

4H050 AA01 AB68 BA92 BB12 WA19 WA23

4J038 CE051 EA011 GA12 KA09 MA15

4J039 AE07 BE22 EA48

## 【要約の続き】

[式中、P F P E、R、R f、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、M、X、A、B、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、明細書に定義されたとおりである。]

【選択図】なし