

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152521号
(P5152521)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl. F 1
C07C 17/25 (2006.01) C O 7 C 17/25
C07C 21/22 (2006.01) C O 7 C 21/22
C07C 21/18 (2006.01) C O 7 C 21/18

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2009-36790 (P2009-36790)
 (22) 出願日 平成21年2月19日(2009.2.19)
 (65) 公開番号 特開2010-189338 (P2010-189338A)
 (43) 公開日 平成22年9月2日(2010.9.2)
 審査請求日 平成23年9月12日(2011.9.12)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (72) 発明者 堀 隆志
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 堀田 直佑
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 審査官 柿崎 美陶

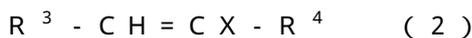
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式で表されるハロゲン化化合物をガス化させ、塩基性化合物の溶液にバブリングさせることにより、塩基性化合物と接触させることを特徴とするハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素する方法。



(式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基であり、 R^1 と R^2 とは結合して環を形成しても良い。XおよびYは、それぞれ独立に、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる1種のハロゲン原子である。

式(2)中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基であり、 R^3 と R^4 とは結合して環を形成しても良い。XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる1種のハロゲン原子である。)

【請求項2】

塩基性化合物の当量が反応させるハロゲン化化合物のモル数に対し、2~15当量である請求項1記載の方法。

【請求項3】

塩基性化合物の溶液の、塩基性化合物の濃度が50~85重量%である請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

塩基性化合物としてアルカリ金属の水酸化物を用いる請求項 1 ~ 3 いずれか記載の方法。

【請求項 5】

式 (1) の R^1 がパーフルオロメチル基であり、 R^2 がパーフルオロエチル基である請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

式 (2) の R^3 または R^4 のいずれかがパーフルオロメチル基であり、他方がパーフルオロエチル基である請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

ハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素して得られる生成物が、パーフルオロアルキンである請求項 1 ~ 6 いずれか記載の方法。

10

【請求項 8】

パーフルオロアルキン化合物がパーフルオロ - 2 - ペンチンである請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

脱ハロゲン化水素された生成物と未反応のハロゲン化化合物とを分離し、未反応のハロゲン化化合物を、再び反応させることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン化化合物の新規な脱ハロゲン化水素方法に関し、特に、ジヒドロハロゲン化アルカン化合物、および/またはモノヒドロハロゲン化アルケン化合物を脱ハロゲン化水素してパーフルオロアルキンまたはフルオロアルケンを得る方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来から、隣接する炭素原子に水素原子とハロゲン原子とを有する含水素ハロゲン化炭化水素に、塩基性化合物を反応させることで脱ハロゲン化反応を起こさせ、アルケン化合物又はアルキン化合物を得る方法が知られている。

例えば、特許文献 1 (特開 2007 - 320874 号公報) においては、ジヒドロハロゲノアルカン化合物および/またはモノヒドロハロゲノアルケン化合物と金属フッ化物とを、気相流通式で 500 以上の条件下で接触させることで脱ハロゲン化反応を進行させ、パーフルオロアルキン化合物を得る方法が提案されている。ここでは、金属フッ化物は担体に担持させられ、これを充填した反応管内に、気化されたヒドロハロゲノアルカン化合物および/またはモノヒドロハロゲノアルケン化合物と流通することにより、脱ハロゲン化反応を進行させている。

30

特許文献 2 (特表 2005 - 504097 号公報) では、隣接する炭素原子に水素原子とハロゲン原子とを有する含水素ハロゲン化アルカンと、アルカリ金属の水酸化物とを、相転移触媒存在下で接触させることにより、脱ハロゲン化反応を進行させ、ハロゲン化アルケンを収率良く得る方法が提案されている。この反応は、相転移触媒存在下で進行するため、高圧下、液体状態で実施される。

特許文献 3 (特開 2003 - 146917 号公報) では、ジヒドロフルオロアルカン化合物および/またはモノヒドロフルオロアルケン化合物と、塩基性化合物とを接触させることにより、脱ハロゲン化反応を進行させ、パーフルオロアルキン化合物を得る方法が提案されている。ここでは、具体的には塩基性化合物を固体として用い、固液反応により生成物を得た後、液部の蒸留により生成物を単離する方法が提案されている。

40

更に特許文献 4 (特開 2004 - 292329 号公報) では、特許文献 3 と同様の反応を、反応管に塩基性化合物を充填した、気固反応により脱ハロゲン化物を生成させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 320874 号公報

50

【特許文献2】特表2005-504097号公報

【特許文献3】特開2003-146917号公報

【特許文献4】特開2004-292329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、高温や触媒を必要とせず、高回収率であって、工業的に有利な脱ハロゲン化水素の方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

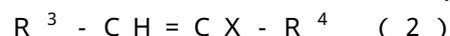
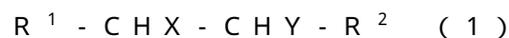
【0005】

係る従来技術を本発明者らが検討した結果、それぞれ問題を有していることが確認された。特許文献1の方法では、ジヒドロハロゲノアルカン化合物および/またはモノヒドロハロゲノアルケン化合物を気化状態で反応させるため、500以上の高温条件を必要とする。そして、このような高温条件を工業的に安全に実施するには特殊設備を要し、大量生産には適さない。特許文献2において好適に用いられる相転移触媒は高価で、これを再利用するためには、反応系から回収する工程を要する問題があった。特許文献3の方法を実際に工業レベルで実施しようとする、反応後の原料の回収率が低く、生産性の問題があった。特許文献4の方法では、固体表面に原料や中間体が付着し、反応性の低下が生じる問題があった。

本発明者らは、前記課題を解決するために、脱ハロゲン化水素方法について鋭意研究を進めた結果、塩基性化合物の溶液内に、ガス化したハロゲン化化合物をバブリング（気泡流噴射）することで、両者を接触させると、効率よく脱ハロゲン化水素反応が進行することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。この方法によれば、高い回収率と収率でアルケン、またはアルキンを得ることができ、特にパーフルオロアルキン、またはフルオロアルケンの製造法に適している。

【0006】

かくして本発明によれば、下記式で表されるハロゲン化化合物をガス化させ、塩基性化合物の溶液にバブリングさせることにより、塩基性化合物と接触させることを特徴とするハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素する方法が提供される。



（式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、 R^1 と R^2 とは結合して環を形成しても良い。XおよびYは、それぞれ独立に、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる1種のハロゲン原子である。

式（2）中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、 R^3 と R^3 とは結合して環を形成しても良い。XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる1種のハロゲン原子である。）

ここで塩基性化合物の当量が反応させるハロゲン化化合物のモル数に対し、2～15当量であるのが好ましい。塩基性化合物の溶液の、塩基性化合物の濃度が50～80重量%であるのが好ましい。塩基性化合物としてアルカリ金属の水酸化物を用いるのが好ましい

。前式（1）の R^1 がパーフルオロメチル基であり、 R^2 がパーフルオロエチル基であるのが好ましい。前式（2）の R^3 または R^4 のいずれかがパーフルオロメチル基であり、他方がパーフルオロエチル基であるのが好ましい。

更にハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素して得られる生成物がパーフルオロアルキンであるのが好ましい。パーフルオロアルキン化合物がパーフルオロ-2-ペンチンであるのが好ましい。

上述してきたハロゲン化化合物を脱ハロゲン化水素する方法において、脱ハロゲン化水素された生成物と未反応のハロゲン化化合物とを分離し、未反応のハロゲン化化合物を、再び反応させることが好ましい。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明はガス化させたハロゲン化化合物を塩基性化合物の溶液にバブリングさせることにより、塩基性化合物と接触させることを特徴とするハロゲン化化合物の脱ハロゲン化水素方法に関するものである。

この方法により脱ハロゲン化水素するのに好適なハロゲン化化合物として、ジヒドロハロゲン化アルカン化合物、および/またはモノヒドロハロゲン化アルケン化合物を用いることができる。

【0008】

ジヒドロハロゲン化アルカン化合物は、常温、高温、加圧などの条件下で気体となるものであれば特に限定されるものではないが、取り扱いの容易さと気化させやすさから、沸点が常圧で25～100のもの好ましく、前記式(1)で示される化合物が特に好ましい。これらの中でも、式(1)のR¹がパーフルオロメチル基であり、R²がパーフルオロエチル基であるのが好ましい。このときXやYはF、Cl、Br、Iのいずれでも良いが、沸点が低く、気化させやすいことからFが好ましい。

好適なジヒドロハロゲン化アルカン化合物の具体例としては、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロヘキサンが挙げられる。

【0009】

モノヒドロハロゲン化アルケン化合物は、常温、高温、加圧などの条件下で気体となるものであれば特に限定されるものではないが、取り扱いの容易さと気化させやすさから、沸点が常温常圧で25～100のもの好ましく、式(2)で示される化合物が好ましい。式(2)で表される化合物はシス形、トランス型のいずれでも用いることができる。また、シス形、トランス型の混合物を用いても良い。これらの中でも、式(2)のR³またはR⁴のいずれかがパーフルオロメチル基であり、他方がパーフルオロエチル基であるのが好ましい。このときXはF、Cl、Br、Iのいずれでも良いが、沸点が低く、気化させやすいことからFが好ましい。

好適なモノヒドロハロゲン化アルケン化合物の具体例としては、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-ヘキセン、1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-ヘキセン、1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-3-ヘキセンが挙げられる。

【0010】

本発明に用いる塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸バリウム、のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩；

【0011】

メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドなどの有機アルカリ金属化合物；ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムプロミド、フェニルマグネシウムプロミドなどの有機アルカリ土類金属化合物；

【0012】

ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウム-t

10

20

30

40

50

- ブトキシドなどアルコキシド化合物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどのハイドライド化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの四級アンモニウム水酸化物；アンモニア；などが挙げられる。

【0013】

これら塩基性化合物の中でも、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、などの無機塩基化合物が好ましく、後述するとおり好適な溶媒である水への溶解性が良好で反応中の析出のおそれがないアルカリ金属水酸化物がより好ましい。水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムがさらに好ましく、水酸化カリウムが最も好ましい。

塩基性化合物は単独で用いても、または2種以上のものを混合して用いても良い。

10

【0014】

塩基性化合物を溶解する溶媒としては、原料のハロゲン化合物および生成物が溶解しない溶媒を選択するのが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、t-ブタノールなどのアルコール化合物；ポリエチレングリコール、ジグリムなどのグリコール化合物；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド化合物；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド化合物；テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；水などを用いることができるが、コスト、安全性、環境への負荷の観点から、水を使用するのが特に好ましい。

【0015】

塩基性化合物の使用量はハロゲン化合物のモル数に対し、2～15当量、好ましくは4から12当量、さらに好ましくは6から10当量である。塩基性化合物の使用量が少なすぎると、生成物の純度が低下する傾向にあり、逆に多すぎると、廃棄物が増加するためいずれも好ましくない。

20

【0016】

塩基性化合物の溶液濃度は特に限定されないが、副生成物が生じにくいことから、50～85重量%が好ましく、特に回収率の観点から55～80重量%が好ましい。

【0017】

反応温度の上限は塩基性化合物の溶液の沸点であり、好ましくは当該沸点より10低い温度である。反応温度の下限は塩基性化合物の溶液の凝固点であるが、未反応原料と生成物の回収効率の観点から、原料化合物の沸点を下限とするのが好ましい。

30

【0018】

本発明において、原料であるジヒドロハロゲン化アルカン化合物、および/またはモノヒドロハロゲン化アルケン化合物をガス化させる方法は特に限定されず、公知の方法を用いればよい。好適な方法としては、熱交換器に原料を導入し、ガス化させる方法が挙げられる。

【0019】

ガス化させたハロゲン化合物を塩基性化合物の溶液中にバブリングする方法に格別な制限はないが、通常、ガス化させたハロゲン化合物を加圧し、ノズルを通して溶液中にガスを流通させる方法が採用される。

ノズルは単一の気泡が出る構造でもよいし、シャワーノズル等、公知の技術を用いて複数の泡がでるような構造のものでも良い。また、反応器に取り付けるノズルの数は特に限定されない。

40

ノズルから出てくるガスの気泡の大きさは、ノズルの径により制御することができる。気泡の大きさが大きすぎると、脱ハロゲン化水素反応の進行が遅くなり（特に炭素-炭素三重結合を有するアルキンの生成効率が低下する）、逆に小さすぎると、反応の副反応が進行しやすくなる傾向にある。

また、ガスの供給量は、ガス化させたハロゲン化合物への加圧の程度で制御することができる。供給量が多すぎると脱ハロゲン化水素反応の進行が遅くなり（特に炭素-炭素三重結合を有するアルキンの生成効率が低下する）、逆に少なすぎると、反応の副反応が進行しやすくなる傾向にある。

50

吹き込むガスの線速度は、ノズルの径とガスの供給量で制御することができる。線速度が速すぎると脱ハロゲン化水素反応の進行が遅くなり（特に炭素-炭素三重結合を有するアルキンの生成効率が低下する）、逆に遅すぎると、反応の副反応が進行しやすくなる傾向にある。

【0020】

本反応はバッチ式、セミバッチ式、および連続式等、公知の方法を用いることができる。好ましくは、塩基性化合物を反応器に仕込み、原料を連続的に供給しながら生成物を回収するセミバッチ方式である。

本発明では反応装置は特に限定されず、工業的に通常用いられるものを採用すればよい。好ましくは、ステンレス製の反応器が用いられる。

10

攪拌翼が設置された反応器を用い、塩基性化合物の溶液中にガス化させたハロゲン化合物をバブリングしている間、溶液を攪拌するのが反応効率の観点から好ましく、攪拌翼の回転速度は、通常 $0.01 \times G \sim 3 \times G$ 、好ましくは $0.1 \times G \sim 2 \times G$ である。

【0021】

本発明では脱ハロゲン化水素化された生成物としてアルキンを得る場合、前記式(1)と前記式(2)のいずれの化合物を原料としてもよい。

前記式(1)のアルカンのみを原料とした場合、生成物のアルキンとともに未反応原料のアルカンと反応中間体であるアルケンが回収される。また、前記式(1)のアルカンと、前記式(2)のアルケンとの混合物を原料とした場合、生成物のアルキンとともに未反応原料のアルカンとアルケンが回収される。また、前記式(2)のアルケンのみを原料とした場合、アルキンと未反応のアルケンが回収される。これらの未反応原料および反応中間体は生成物のアルキンと分離して、再び反応に利用することが好ましい。

20

アルキンと未反応原料および反応中間体の分離方法は特に限定されないが、蒸留で分離するのが簡便で好ましい。

【0022】

本発明の脱ハロゲン化水素方法は、フルオロアルケン化合物を得るのに好適である。

フルオロアルケン化合物としては、例えば、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンテン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ドデカフルオロ - 2 - ヘキセン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ドデカフルオロ - 2 - ヘキセンなどが挙げられる。これらの中でも1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンテンおよび1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンテンがより好ましく製造される。

30

【0023】

また、本発明の脱ハロゲン化水素方法はパーフルオロアルキン化合物を得るのに好適である。

パーフルオロアルキン化合物としては、例えば、パーフルオロ - 2 - ブチン、パーフルオロ - 2 - ペンチン、パーフルオロ - 2 - ヘキシシン、パーフルオロ - 3 - ヘキシシン、パーフルオロ - 2 - ヘプチン、パーフルオロ - 3 - ヘプチンなどが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロ - 2 - ペンチンがより好ましく製造される。

40

【0024】

本発明において、塩基性化合物の溶液温度を制御することでパーフルオロアルキンおよびフルオロアルケンを選択的に得ることができる。具体的には、溶液温度が高いとパーフルオロアルキンが得られる傾向にあり、逆に溶液温度が低いとフルオロアルケンが得られる傾向にある。

パーフルオロアルキンおよびフルオロアルケンは、含フッ素モノマーや医農薬の製造原料、エッチング剤、冷媒などとして有用である。特にパーフルオロ - 2 - ペンチンの沸点は5 であり、含フッ素ポリマーや医農薬の製造原料、エッチング剤などとして有用である。

50

【実施例】

【0025】

以下に、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。反応生成物の分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）法（装置：ヒューレットパッカード社製HP6890、カラム：FRONTIER LAB製Ultra ALLOY+ - 1（s））で行った。

【0026】

（実施例1）

パドル翼、および内径1mmであるインナーノズルを取り付けたオートクレーブ（330ml）に市販の水酸化カリウムペレット（KOH85重量%、水15重量%）276g（4.12モル）と水26.8gとを仕込み、オートクレーブを150℃に加熱して77.5重量%の水酸化カリウム水溶液を調製した。水酸化カリウムが溶解したとき、インナーノズルの先端は液面から33mmだけ、溶液に浸かっている状態となっている。送液ポンプを用い、1.5g/分で1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタンを100℃に加熱した熱交換器に供給して気化させ、これを、インナーノズルを用いてオートクレーブへ供給し、バブリングさせた。反応中、オートクレーブ内の水酸化カリウム水溶液は0.25×Gで攪拌し続けた。1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン175.6g（0.70モル）を連続的に供給し、オートクレーブから留出した反応混合物をドライアイス - メタノールトラップで捕集した。捕集物の収量は155gで、回収率は95.6モル%（原料基準）であった。

10

20

これをGC分析すると、パーフルオロ - 2 - ペンチン（アルキン）、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンチン（アルケンA）、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロ - 2 - ペンチン（アルケンB）、および1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン（原料）を含んでいた。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は23.9モル%、反応中間体AおよびBの合計収率は28.6モル%であった。

【0027】

（実施例2）

水酸化カリウムペレット（KOH85重量%、水15重量%）175g（2.64モル）と水73gとから得られた60重量%の水酸化カリウム水溶液を用い、オートクレーブを110℃にし、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタンの供給量を111g（0.44モル）とした以外は実施例1と同様にして、反応混合物を捕集した。捕集物の収量は105gで、回収率は100モル%（原料基準）であった。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は0.6モル%、アルケンAおよびアルケンBの合計収率は57.8モル%であった。

30

【0028】

（実施例3）

水酸化カリウムペレット（KOH85重量%、水15重量%）157g（6.01モル）を150℃で溶融して得た85重量%の水酸化カリウム水溶液を用い、オートクレーブ内の水酸化カリウム水溶液の攪拌速度を1.57×Gにした以外は実施例1と同様にして反応混合物を捕集した。捕集物の収量は151gで、回収率は86.6モル%（原料基準）であった。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は26.4モル%、アルケンAおよびアルケンBの合計収率は46.1モル%であった。

40

【0029】

（比較例1）

1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン175.6g（0.70モル）を気化することなく、送液ポンプを用いて1.5g/分でオートクレーブへ連続的に供給したこと以外は実施例1と同様に、オートクレーブから留出した反応混合物をドライアイス - メタノールトラップで捕集した。捕集物の収量は168gで、回収率は97.9モル%（原料基準）であった。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は1.1モル%

50

、アルケンAおよびアルケンBの合計収率は21.2モル%であった。

【0030】

(比較例2)

マックスブレンド翼および、横型コンデンサーを取り付けたオートクレーブ(100ml)に市販の水酸化カリウムペレット(水酸化カリウムペレット(KOH85重量%、水15重量%)157g(6.01モル)を仕込み、150℃で熔融して得た85重量%の水酸化カリウム水溶液に、送液ポンプを用い、1.5g/分で1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン(0.4モル)を滴下した。反応中、オートクレーブ内の水酸化カリウム水溶液は1.75×Gで攪拌し続けた。コンデンサーに流す冷媒の温度は-11℃に設定した。オートクレーブから流出した反応混合物の一部をコンデンサーで液化してオートクレーブに戻し、一部を系外に抜き出しながら反応を行った。系外に抜き出された反応混合物はドライアイス-メタノールトラップで捕集した。捕集物の収量は66gで、回収率は77.4モル%(原料基準)と、低い回収率であった。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は30.5モル%、アルケンAおよびアルケンBの合計収率は26.6モル%であった。

10

【0031】

【表1】

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
接触方法		気-液	気-液	気-液	液-液	液-液
オートクレーブ温度		150℃	110℃	150℃	150℃	150℃
KOH濃度 重量%		77.5	60	85	77.5	85
原料に対するKOH量 モル倍		6	6	6	6	6
攪拌翼回転数 ×G		0.25	0.25	1.57	0.25	1.75
収率 %	アルケンA	15.2	27.2	46.1	21.2	26.6
	アルケンB	13.4	30.6			
	アルキン	23.9	0.6	26.4	1.1	30.5
回収率		95.6	100	86.6	97.9	77.4

20

30

【0032】

(実施例4)

マックスブレンド翼、および内径7.5mmであるインナーノズルを取り付けたSUS製反応器(15L)に市販の水酸化カリウムペレット(KOH85重量%、水15重量%)8.19kg(124.3モル)と水828.4gとを仕込み、反応器を150℃に加熱して77.5重量%の水酸化カリウム水溶液を調製した。水酸化カリウムが溶解したとき、インナーノズルの先端は液面から56mmだけ、溶液に浸かっている状態となっている。送液ポンプを用い、29.5g/分で1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン、および1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテンの混合物を100℃に加熱した熱交換器に供給して気化させた。これを、インナーノズルを用いて反応器へ供給し、バブリングさせた。反応中、反応器内の水酸化カリウム水溶液は0.41×Gで攪拌し続けた。1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン、および1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテンの1:1の混合物4.8kg(20.7モル)を連続的に供給し、反応器から留出した反応混合物をドライアイス-メタノールトラップで捕集した。捕集物の収量は4.3kgで、回収率は92.0モル%(原料基準)であった。

40

50

これをGC分析すると、パーフルオロ-2-ペンチン(アルキン)、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン(原料)、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン(原料)を含んでいた。仕込んだ原料基準のアルキンの収率は27.6モル%であった。

【0033】

実施例1で濃度77.5重量%の水酸化カリウム水溶液に原料をバブリングさせた結果、アルキンを収率23.9モル%で得た。また、回収率は95.6モル%と高い値であった。フッ素化された未反応原料や反応中間体は再度反応に利用することが可能であるため、高い回収率は利点となる。実施例2では反応温度を110、水酸化カリウム濃度を60重量%に変更したところ、アルキンの収率は0.6%と低下したが、アルケンAおよびアルケンBが合計量で57.8モル%という高い収率で得られた。この結果は反応温度と塩基濃度を変更することでアルキンの生成を抑え、選択的にアルケンが得られることを示唆している。実施例3において、水酸化カリウム水溶液の攪拌速度を上げると、アルケンの生成が増える傾向にあるが、アルケン及びアルキンの収率に大きな差はなかった。

10

原料を液で滴下し反応させたところ、アルキンの収率は1.1モル%と低いものとなった(比較例1)り、アルキンの収率は30.5モル%と高いものの全体の回収率が77.4モル%と低いものとなった(比較例2)。

実施例4でアルケンを原料として反応を行った結果、アルキンを収率27.6モル%で得た。このときの回収率は92.0モル%と高い値であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-63300(JP,A)
特開2007-320874(JP,A)
特開2002-87997(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B 31/00-61/00; 63/00/13
C07C 1/00-409/44