

明 細 書

発明の名称：シクロブテンの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、シクロブテンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ハロゲン原子を含むシクロブテンは、半導体用ドライエッチングガスの他、各種冷媒、発泡剤、熱移動媒体等として有用な化合物である。

[0003] ハロゲン原子を含むシクロブテンのうち、1H-ペンタフルオロシクロブテンについて、1H、2H-ヘキサフルオロシクロブタンから、脱フッ化水素反応により、1H-ペンタフルオロシクロブテンを製造する方法が知られている（例えば、非特許文献1及び2）。この技術は、ガラス器具を用いた開放反応系で、1H-ペンタフルオロシクロブテンを合成している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Buxton; Tatlow; Journal of the Chemical Society; (1954); p. 1177 - 1179

非特許文献2：Fuller, G.; Tatlow, J.C.; Journal of the Chemical Society; (1961); p. 3198 - 3203

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、ハロゲン原子を含むシクロブテンを高い転化率（収率）及び高い選択率で製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

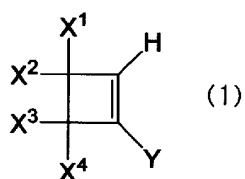
[0006] 本開示は、以下の構成を包含する。

[0007] 項1.

一般式（1）：

[0008]

[化1]

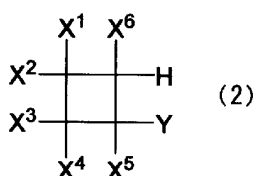


[0009] (式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

で表されるシクロブテンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[0010] [化2]



[0011] (式中、X¹、X²、X³、X⁴及びYは、前記に同じである。X⁵及びX⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。)

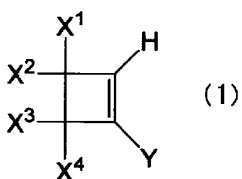
で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含み、

前記脱離反応する工程を、塩基の存在下、密閉反応系で行う、製造方法。

[0012] 項2.

一般式 (1) :

[0013] [化3]

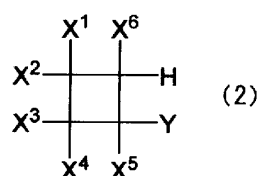


[0014] (式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

で表されるシクロブテンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[0015] [化4]



[0016] (式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び Y は、前記に同じである。 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含み、
前記脱離反応する工程を、反応温度を 20°C 以上とし、反応圧力を 0kPa 以上とし、塩基の存在下で行う、製造方法。

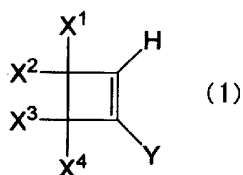
[0017] 項3.

前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はハロゲン原子であり、前記脱離反応が脱ハロゲン化水素反応である、前記項1又は2に記載の製造方法。

[0018] 項4.

一般式 (1) :

[0019] [化5]



[0020] (式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。 Y は、ハロゲン原子を示す。)で表されるシクロブテンを含有する組成物であって、
組成物全量を $100\text{mol}\%$ として、前記一般式 (1) で表されるシクロブテンの含有量が $99\text{mol}\%$ 以上である、組成物。

[0021] 項5.

1H-パーフルオロシクロブテン ($1\text{H-cC}_4\text{F}_5\text{H}$) の含有量が $99\text{mol}\%$ 以上であり、
3H-パーフルオロシクロブテン ($3\text{H-cC}_4\text{F}_5\text{H}$) の含有量が $1\text{mol}\%$ 以下である、前記項4に記載の組成物組成物。

[0022] 項6.

クリーニングガス、エッチングガス、デポジットガス又は有機合成用ビルディングブロックとして用いられる、前記項4又は5に記載の組成物。

発明の効果

[0023] 本開示によれば、ハロゲン原子を含むシクロブテンを高い転化率（収率）及び高い選択率で製造することができる。

発明を実施するための形態

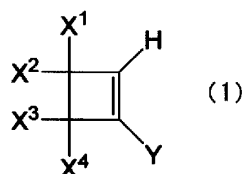
[0024] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、原料化合物を脱離反応する工程を、塩基の存在下、密閉反応系で行うことによって、上記一般式（1）で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを高い転化率（収率）及び高い選択率で製造できることを見出した。

[0025] 本開示は、かかる知見に基づき、更に研究を重ねた結果完成されたものである。

[0026] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[0027] 本開示の一般式（1）：

[0028] [化6]

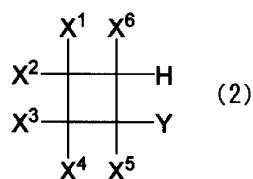


[0029] （式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。）

で表されるシクロブテンの製造方法は、

一般式（2）：

[0030] [化7]

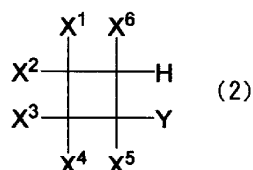


- [0031] (式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び Y は、前記に同じである。 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含む。
- [0032] 本開示では、前記脱離反応する工程を、塩基の存在下、密閉反応系で行う。
- [0033] 本開示では、前記脱離反応する工程を、反応温度を 20°C 以上とし、反応圧力を 0kPa 以上とし、塩基の存在下で行う。
- [0034] 本開示では、断りが無ければ、反応圧力はゲージ圧とする。
- [0035] 本開示においては、上記要件を満たすことにより、ハロゲン原子を含むシクロブテンを高い転化率(収率)及び高い選択率で製造することができる。
- [0036] 本開示において、「転化率」とは、反応器に供給される原料化合物(ハロゲン原子を含むシクロブタン)のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる原料化合物以外の化合物(ハロゲン原子を含むシクロブテン等)の合計モル量の割合(mol%)を意味する。
- [0037] 本開示において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガスにおける原料化合物以外の化合物(ハロゲン原子を含むシクロブテン等)の合計モル量に対する、当該流出ガスに含まれる目的化合物(ハロゲン原子を含むシクロブテン)の合計モル量の割合(mol%)を意味する。
- [0038] 本開示のシクロブテンの製造方法は、従来技術のガラス製容器を用いた反応とは異なり、例えば金属容器を用いることにより、圧力をかけ、原料の沸点を上げることにより、液成分を多くすることで、目的化合物の収率を向上することができる。

[0039] (1) 原料化合物

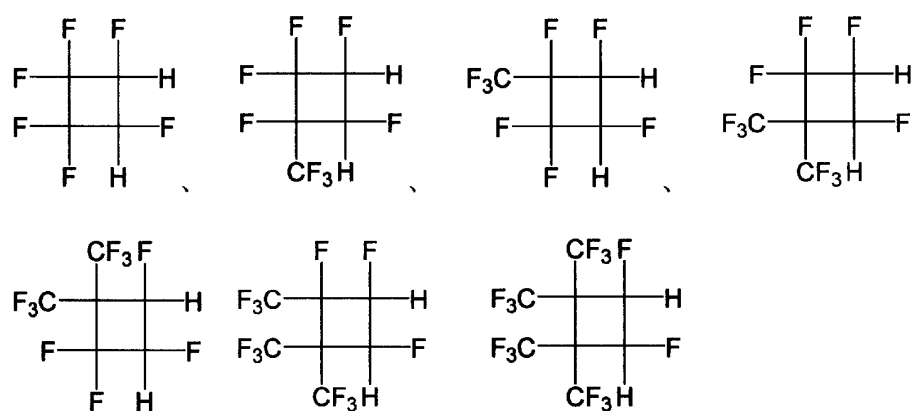
本開示において、原料化合物は、一般式(2)：

[0040] [化8]



- [0041] (式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。 Y は、ハロゲン原子を示す。) で表されるシクロブタンである。
- [0042] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。
- [0043] Y は、ハロゲン原子を示す。
- [0044] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び Y のハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。
- [0045] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 のパーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、例えば、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~6、更に好ましくは炭素数1~4、特に好ましくは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。パーフルオロアルキル基は、直鎖状、又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。前記パーフルオロアルキル基として、トリフルオロメチル基 (CF_3-)、及びペンタフルオロエチル基 (C_2F_5-) であることが好ましい。
- [0046] 原料化合物である一般式 (2) で表されるハロゲン原子を含むシクロブタンとしては、ハロゲン原子を含むシクロブテンを高い選択率で製造することができる点で、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示し、 X^5 は水素原子であり、 X^6 はフッ素原子であり、 Y はフッ素原子であることがより好ましい。
- [0047] 原料化合物である一般式 (2) で表されるシクロブタンとしては、例えば、
- [0048]

[化9]



[0049] 等の化合物が挙げられる。

[0050] これらの一般式 (2) で表されるシクロブタンは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。このようなシクロブタンは、公知又は市販品を採用することができる。

[0051] 一般式 (2) で表されるハロゲン原子を含むシクロブタンでは、ハロゲン原子を含むシクロブテンを高い選択率及び高い転化率（収率）で製造することができる点で、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^6 は、フッ素原子であり、 X^5 は水素原子であり、 Y は、フッ素原子であることがより好ましい。

[0052] (2) 脱離反応

本開示におけるハロゲン原子を含むシクロブテンの製造方法では、先ず、前記一般式 (2) で表される原料化合物の溶液を準備する。

[0053] 本開示における脱離反応する工程では、塩基の存在下、密閉反応系で行い、脱離反応を行う。

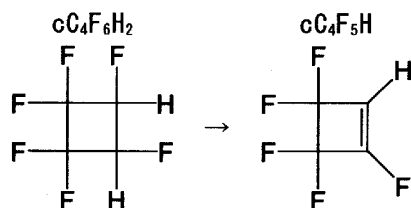
[0054] 本開示における脱離反応する工程では、前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はハロゲン原子であり、前記脱離反応が脱ハロゲン化水素反応であることが好ましい。本開示における脱離反応する工程では、前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はフッ素原子であり、前記脱離反応が脱フッ化水素反応であることが好ましい。

[0055] 例えば、原料化合物として、一般式 (2) で表されるハロゲン原子を含むシ

クロブタンでは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^6 は、フッ素原子であり、 X^5 は水素原子であり、 Y は、フッ素原子であることが好ましい。

[0056] 以下の反応式に従い、脱離反応は脱フッ化水素反応であることが好ましい。

[0057] [化10]



[0058] 溶媒

溶媒は水が好ましい。また、非水溶媒としては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル等の炭酸エステル類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル類、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のラクトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、 N , N -ジメチルホルム等のアミドアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホン類等が好ましい。溶媒は、前記水及び非水溶媒からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0059] 塩基

本工程では、塩基としてアルカリを用いることが好ましい。

[0060] 本工程で用いられるアルカリは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物であることが好ましく、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることがより好ましい。本工程では、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液とすることが好ましく、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウ

ムの水溶液がより特に好ましい。前記アルカリを用いることで、目的化合物をより高い選択率及びより高い転化率で得ることができる。

[0061] 反応溶液中、好ましくは水溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の含有量は特に限定されないが、反応液全体に対して20～60質量%であることが好ましく、40～55質量%であることがより好ましい。反応溶液中のアルカリの含有量を前記範囲とすることで、目的化合物をより高い選択率及びより高い転化率で得ることができる。

[0062] また、本工程では、塩基として、有機物のアルコキシドを好ましく使用できる。前記有機物のアルコキシドとして、例えばメトキシカリウム、エトキシカリウム、*t*-ブトキシカリウム等を好ましく使用できる。

[0063] 触媒

本工程では、必要に応じて触媒を用いることができる。本工程で用いられる触媒は、炭化水素系のアルコキシドであることが好ましい。炭化水素系のアルコキシドとして、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムフルオリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラプロピルアンモニウムフルオリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリエチルアンモニウムフルオリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリブチルアンモニウムフルオリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリブチルアンモニウムヨージド、メチルトリブチルアンモニウムフルオリド、メチルトリブチルアンモニウムクロリド、メチルトリブチルアンモニウムブロミド、

メチルトリブチルアンモニウムヨージド、メチルトリオクチルアンモニウムフルオリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(商標Aliquat336)、メチルトリオクチルアンモニウムブロミド、メチルトリオクチルアンモニウムヨージドなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記触媒を用いることで、目的化合物をより高い選択率及びより高い転化率で得ることができる。

[0064] 密閉反応系

本開示における脱離反応する工程では、前記塩基の存在下、密閉反応系で行うことを特徴とする。

[0065] 本開示における目的化合物の一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンは、その沸点が低く、室温で気体(ガス)として存在する。その為、本開示における脱離反応する工程では、反応系を密閉反応系とすることで、自然と密閉反応系内の圧力は上昇し、加圧条件下で反応を行うことになる。

[0066] この様に目的化合物の沸点が低いことにより密閉反応系は加圧され、反応溶液(塩基溶液)中の基質(原料化合物)濃度が上昇し反応性を向上させることが可能である。前記密閉反応系は、バッチ式の耐圧反応容器を用いて反応系を密閉させて、反応を行うことが好ましい。バッチ式で反応を行う場合には、例えば、オートクレーブ等の圧力容器に原料化合物、塩基溶液(アルカリ水溶液)、触媒等を仕込み、ヒーターにて適切な反応温度まで昇温させ、攪拌下に一定時間反応することが好ましい。反応雰囲気としては、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスの雰囲気中で反応を行うことが好ましい。

[0067] 本開示における脱離反応する工程では、密閉圧反応系での反応温度の下限値は、より効率的に脱離反応を進行させ、目的化合物をより高い選択率で得ることができる観点、転化率の低下を抑制する観点から、通常20℃であり、好ましくは25℃であり、より好ましくは30℃であり、更に好ましくは40℃である。

[0068] 本開示における脱離反応する工程では、密閉反応系での反応温度の上限値は、より効率的に脱フッ化水素反応を進行させ、目的化合物をより高い選択率で得ることができる観点、且つ反応生成物が分解又は重合することによる選択率の低下を抑制する観点から、通常50℃であり、好ましくは45℃である。

[0069] 本開示における脱離反応する工程では、密閉反応系で行うことにより、目的化合物をより高い選択率及びより高い転化率で得ることができる。

[0070] 加圧反応系

本開示における脱離反応する工程では、反応温度を20℃以上とし、反応圧力を0kPa以上とし、前記塩基の存在下で行うことを特徴とする。

[0071] この様に反応系が加圧されると、反応溶液（塩基溶液、アルカリ水溶液）中の基質（原料化合物）濃度が上昇し反応性を向上させることが可能である。前記加圧反応系は、バッチ式の耐圧反応容器を用いて反応系を密閉させて、反応を行うことが好ましい。バッチ式で反応を行う場合には、例えば、オートクレーブ等の圧力容器に原料化合物、塩基溶液（アルカリ水溶液）、触媒等を仕込み、ヒーターにて適切な反応温度まで昇温させ、攪拌下に一定時間反応することが好ましい。

[0072] 本開示における脱離反応する工程では、加圧条件は、反応圧力を0kPa以上とする。

[0073] 反応圧力は、加圧反応系に用いる反応容器内部の圧力である。本開示における脱離反応する工程では、反応圧力を、好ましくは0kPa以上、より好ましくは10kPa以上、更に好ましくは20kPa以上、特に好ましくは30kPa以上の圧力下で反応させることが好ましい。

[0074] 本開示における脱離反応する工程では、加圧条件は、絶対圧で、好ましくは101.3kPa以上、より好ましくは111.3kPa以上、更に好ましくは121.3kPa以上、特に好ましくは131.3kPa以上の圧力下で反応させることが好ましい。

[0075] 加圧には、反応系に、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスを送り込むことで、反応系内の圧力を上昇させることができる。

[0076] 本開示における脱離反応する工程では、加圧反応系での反応温度の下限值は、より効率的に脱離反応を進行させ、目的化合物をより高い選択率で得ることができる観点、転化率の低下を抑制する観点から、通常20℃であり、好ましくは25℃であり、より好ましくは30℃であり、更に好ましくは40℃である。

[0077] また、本開示における脱離反応する工程では、加圧条件として、反応圧力を0kPa以上に調整する為や、絶対圧で101.3kPa以上に調整する為に、加圧反応系での反応温度の下限値は通常20℃である。この様に、本開示における脱離反応する工程では、反応容器内部を加熱及び加圧して脱離反応を実施することが好ましい。

[0078] 本開示における脱離反応する工程では、加圧反応系での反応温度の上限値は、より効率的に脱フッ化水素反応を進行させ、目的化合物をより高い選択率で得ることができる観点、且つ反応生成物が分解又は重合することによる選択率の低下を抑制する観点から、通常50℃であり、好ましくは45℃である。

[0079] 本開示における脱離反応する工程では、加圧反応系で行うことにより、目的化合物をより高い選択率及びより高い転化率で得ることができる。

[0080] 脱離反応終了後は、必要に応じて常法にしたがって精製処理を行い、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを得ることができる。

[0081] 密閉反応系と加圧反応系との組み合わせ

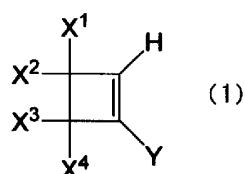
本開示における脱離反応する工程では、また、連続相槽型反応器(CSTR)に背圧弁を接続する等の方法により、液を抜き出しながら、若しくは生成物をガス化させて抜き出しながら、連続且つ加圧での反応形態で行っても良い。

[0082] (3) 目的化合物

本開示における目的化合物は、一般式(1)：

[0083]

[化11]



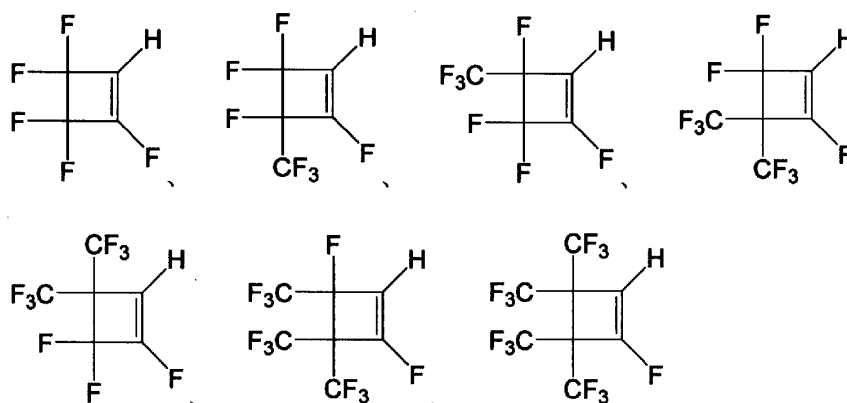
[0084] (式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンである。

[0085] X¹、X²、X³及びX⁴、並びにYは、前記に同じである。

[0086] 製造しようとする一般式(1)で表されるシクロブテンは、例えば、次の

[0087] [化12]



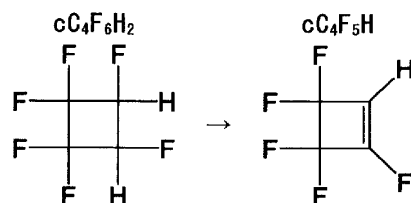
[0088] 等の化合物が挙げられる。

[0089] 一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンでは、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示し、Yは、フッ素原子であることが好ましい。一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンでは、X¹、X²、X³及びX⁴は、フッ素原子であり、Yは、フッ素原子であることがより好ましい。

[0090] 本開示におけるハロゲン原子を含むシクロブテンの製造方法では、原料化合物は、一般式(2)で表されるハロゲン原子を含むシクロブタンとして、X¹、X²、X³、X⁴及びX⁵は、フッ素原子であり、X⁵は水素原子であり、Yは、フッ素原子である場合の脱離反応であることが好ましい。

[0091] 以下の反応式に従い、脱離反応は脱フッ化水素反応であることが好ましい。

[0092] [化13]



[0093] 目的化合物は、一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンとして、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、フッ素原子であり、 Y は、フッ素原子であることが好ましい。

[0094] (4) ハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物

以上のようにして、一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを得ることができるが、上記のように、一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンと、一般式 (2) で表されるハロゲン原子を含むシクロブタンとを含有する組成物の形で得られることもある。

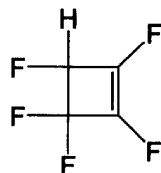
[0095] 組成物に含まれる一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンとして、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、フッ素原子であり、 Y は、フッ素原子であることが好ましい。

[0096] 本開示の一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物において、前記組成物の総量を100mol%として、一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンの含有量は99mol%以上であることが好ましい。

[0097] 本開示の一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物において、前記組成物の総量を100mol%として、一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンの含有量は1mol%～99.9mol%が好ましく、5mol%～99.9mol%がより好ましく、10mol%～99.9mol%更に好ましい。

[0098] 本開示におけるハロゲン原子を含むシクロブテンの製造方法では、上記脱離反応には、以下の化合物が不純物として生成され得る。

[0099] [化14]

cC₄F₅H (3H-cC₄F₅H)

[0100] 本開示の一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物において、前記組成物の総量を100mol%として、1H-パーフルオロシクロブテン(1H-cC₄F₅H)の含有量は99mol%以上であり、3H-パーフルオロシクロブテン(3H-cC₄F₅H)の含有量は1mol%以下が好ましい。

[0101] 本開示の製造方法によれば、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物として得られた場合であっても、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを特に高い選択率で得ることができ、その結果、前記組成物中の一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテン以外の成分を少なくすることが可能である。本開示の製造方法によれば、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを得る為の精製の労力を削減することができる。

[0102] 本開示の一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを含む組成物は、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテン単独の場合と同様に、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成するためのエッチングガス、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、クリーニングガス等の各種用途に有効利用できる。

[0103] 前記デポジットガスとは、エッチング耐性ポリマー層を堆積させるガスである。

[0104] 前記有機合成用ビルディングブロックとは、反応性が高い骨格を有する化合物の前駆体となり得る物質を意味する。例えば、本開示の一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテン、及びこれを含む組成物とCF₃Si(CH₃)₃等の含フッ素有機ケイ素化合物とを反応させると、CF₃基等のフルオロアルキル基を導入して洗浄剤や含フッ素医薬中間体となり得る物質に変換すること

が可能である。

[0105] 以上、本開示の実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

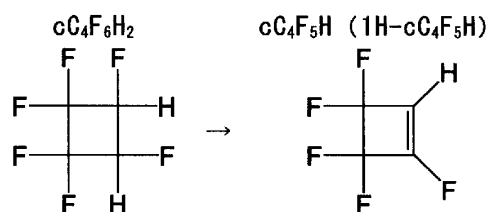
[0106] 以下に実施例を挙げ、本開示を具体的に説明するが、本開示は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0107] <実施例>

実施例のハロゲン原子を含むシクロブテンの製造方法では、原料化合物は、一般式(2)で表されるハロゲン原子を含むシクロブタンにおいて、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^6 は、フッ素原子であり、 X^5 は水素原子であり、 Y は、フッ素原子とした。

[0108] 以下の反応式に従い、脱離反応は、脱フッ化水素反応とした。

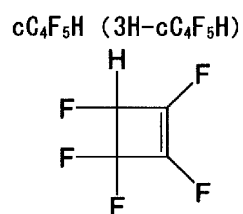
[0109] [化15]



[0110] 目的化合物は、一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンにおいて、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、フッ素原子であり、 Y は、フッ素原子とした。

[0111] また、上記脱離反応には、以下の化合物が不純物として生成され得る。

[0112] [化16]



[0113] 実施例

反応系としてオートクレーブ(200cc)を用いた。

[0114] 反応系としてオートクレーブを用いることにより、この反応系は、(ア) 塩基（アルカリ）の存在下、密閉反応系である態様や、(イ) 反応温度を20℃以上とし、反応圧力を0kPa以上とし、塩基（アルカリ）の存在下で行う加圧反応系である態様を表す。この様に加圧することに際には、密閉することを伴う。

[0115] 実施例1

オートクレーブに、反応溶液として50wt%KOH水溶液を加え、原料化合物 ($c\text{-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$) を加え、フタをして密閉系にした後、窒素を送り込みで圧入した。その時の圧力は20kPaであった。その後、室温 (25℃) で攪拌し、反応を進行させた。脱フッ化水素反応を開始してから、適宜サンプリングを行い、反応系内で組成に変化がなくなった時を、反応終了とした。反応終了時の圧力は80kPaであった。

[0116] 攪拌停止後、0℃まで冷却し、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製、商品名「GC-2014」）を用いてガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC／MS）により質量分析を行い、NMR（JEOL社製、商品名「400YH」）を用いてNMRスペクトルによる構造解析を行った。

[0117] 質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として $c\text{-C}_4\text{F}_5\text{H}$ が生成したことが確認された。実施例1では、 $c\text{-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は92.1mol%であり、 $c\text{-C}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率（収率）は97.8mol%であった。

[0118] 実施例2

前記実施例1の実験方法に倣い、触媒として、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(商標Aliquat336)を用い、脱フッ化水素反応を開始した。前記条件以外は、実施例1と同様にして、脱フッ化水素反応、質量分析及び構造解析を実施した。

[0119] 質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として $c\text{-C}_4\text{F}_5\text{H}$ が生成したことが確認された。実施例2では、 $c\text{-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は93.2mol%であり、 $c\text{-C}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は98.9mol%であった。

[0120] 実施例3

前記実施例1の実験方法に倣い、反応溶液としてジブチルエーテル（反応溶媒）に、塩基としてKOH（アルカリ）を加えた50wt%KOHジブチルエーテル溶液を用い、脱フッ化水素反応を開始した。前記条件以外は、実施例1と同様にして、脱フッ化水素反応、質量分析及び構造解析を実施した。

[0121] 質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ が生成したことが確認された。実施例3では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は93.4mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は98.5mol%であった。

[0122] 実施例4

前記実施例1の実験方法に倣い、反応溶液としてジブチルエーテル（反応溶媒）に、塩基としてtert-ブトキシカリウム(t-BuOK) (1.2等量)を加えたジブチルエーテル溶液を用い、脱フッ化水素反応を開始した。前記条件以外は、実施例1と同様にして、脱フッ化水素反応、質量分析及び構造解析を実施した。

[0123] 質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ が生成したことが確認された。実施例3では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は95.4mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は98.9mol%であった。

[0124] 比較例1

比較例1は、開放系の反応系とした。フラスコ（200cc）に50wt%KOHを加え、ドライアイスコンデンサーと滴下ロートを装着した。滴下ロートに原料化合物（ $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ ）を加え、滴下を行った。その後、室温で撹拌を行った。脱フッ化水素反応を開始してから、適宜サンプリングを行い、反応系内で組成に変化がなくなった時を、反応終了とした。開放系での反応であり、圧力は常に0 kPaであった。

[0125] 撹拌停止後、0℃まで冷却した。質量分析及び構造解析の結果から、目的化合物として $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ が生成したことが確認された。実施例3では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は51.7mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は97.1 mol%であった。

[0126]

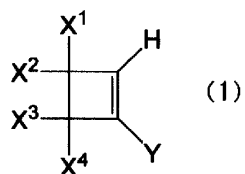
[表1]

表1	反応系	溶媒	触媒の種類	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	原料化合物 cC ₆ F ₅ H ₂ からの転化率 (mol %)	目的化合物 1H-cC ₆ F ₅ H の選択率 (mol %)	3H-cC ₆ F ₅ H の選択率 (mol %)	その他の 生成物 (mol %)
実施例1	密閉及び 加圧反応系	水	添加無し	25	5	92.1	97.8	0.2	2.0
実施例2	密閉及び 加圧反応系	水	メチルトリオクチル アンモニウムクロリド	25	2	93.2	98.9	0.1	1.0
実施例3	密閉及び 加圧反応系	ジブチルエーテル (KOH含有)	添加無し	25	2	93.4	98.5	0.2	1.3
実施例4	密閉及び 加圧反応系	ジブチルエーテル (t-BuOK含有)	添加無し	25	2	95.4	98.9	0.2	0.9
比較例1	開放反応系	水	添加無し	25	5	51.7	97.1	0.1	2.8

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :

[化1]

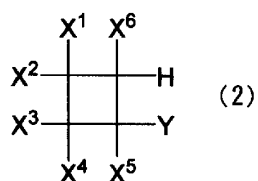


(式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

で表されるシクロブテンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[化2]



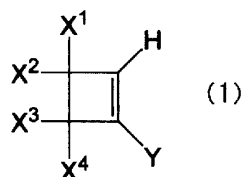
(式中、X¹、X²、X³、X⁴及びYは、前記に同じである。X⁵及びX⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含み、

前記脱離反応する工程を、塩基の存在下、密閉反応系で行う、製造方法。

[請求項2] 一般式 (1) :

[化3]

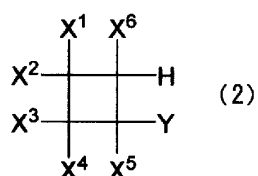


(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。 Y は、ハロゲン原子を示す。)

で表されるシクロブテンの製造方法であって、

一般式 (2) :

[化4]



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び Y は、前記に同じである。 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。)

で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含み、

前記脱離反応する工程を、反応温度を 20°C 以上とし、反応圧力を 0kPa 以上とし、塩基の存在下で行う、製造方法。

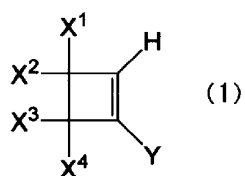
[請求項3]

前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はハロゲン原子であり、前記脱離反応が脱ハロゲン化水素反応である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4]

一般式 (1) :

[化5]



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。 Y は、ハロゲン原子を示す。)

で表されるシクロブテンを含有する組成物であって、

組成物全量を100mol%として、前記一般式(1)で表されるシクロブテンの含有量が99mol%以上である、組成物。

[請求項5] 1H-パーフルオロシクロブテン ($1\text{H-cC}_4\text{F}_5\text{H}$) の含有量が99mol%以上であり、3H-パーフルオロシクロブテン ($3\text{H-cC}_4\text{F}_5\text{H}$) の含有量が1mol%以下である、請求項4に記載の組成物組成物。

[請求項6] クリーニングガス、エッチングガス、デポジットガス又は有機合成用ビルディングブロックとして用いられる、請求項4又は5に記載の組成物。