

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

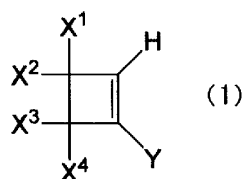
[0006] 本開示は、以下の構成を包含する。

[0007] 項1.

一般式（1）：

[0008]

[化1]

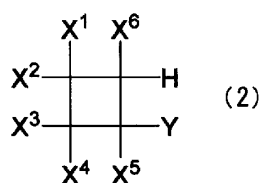


[0009] (式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

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、気相で行う、製造方法。

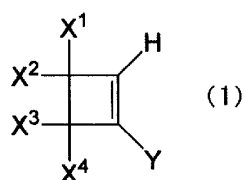
[0012] 項2.

前記X⁵は水素原子であり、前記X⁶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に記載の製造方法。

[0013] 項3.

一般式 (1) :

[0014] [化3]



[0015] (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95mol%以上である、組成物。

[0016] 項4.

1H-パーフルオロシクロブテン(1H-cC₄F₅H)の含有量が99mol%以上であり、3H-パーフルオロシクロブテン(3H-cC₄F₅H)の含有量が1mol%以下である、前記項3に記載の組成物組成物。

[0017] 項5.

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3又は4に記載の組成物。

発明の効果

[0018] 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

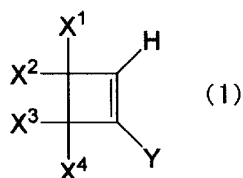
[0019] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、原料化合物を脱離反応する工程を、気相で行うことによって、上記一般式(1)で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンを高い選択率で製造できることを見出した。

[0020] 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。

[0021] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[0022] 本開示の一般式(1)：

[0023] [化4]



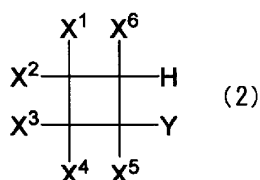
[0024] (式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、

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) :

[0025] [化5]



[0026] (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む。

[0027] 本開示では、前記脱離反応する工程を、気相で行う。

[0028] 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選択率で製造することができる。

[0029] 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。

[0030] 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。

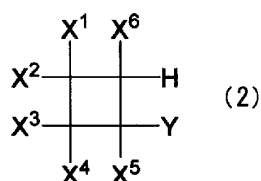
[0031] また、本開示のシクロブテンの製造方法は、バッチ反応ではなく、流通系の気相反応であるから、溶媒を用いる必要がなく産廃が生じないという利点がある。

[0032] (1) 原料化合物

本開示において、原料化合物は、一般式 (2) :

[0033]

[化6]



[0034] (式中、X¹、X²、X³、X⁴、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。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。

[0035] X¹、X²、X³、X⁴、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。

[0036] Yは、ハロゲン原子を示す。

[0037] X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶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。

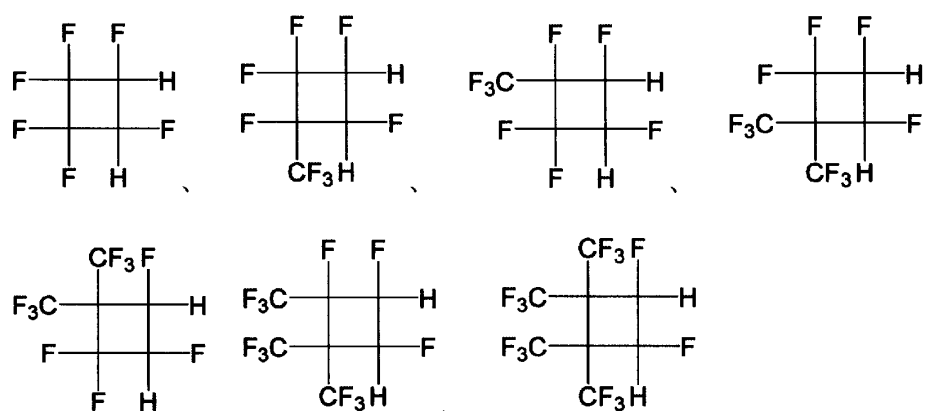
[0038] X¹、X²、X³、X⁴、X⁵及びX⁶のパーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、例えば、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~6、更に好ましくは炭素数1~4、特に好ましくは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。パーフルオロアルキル基は、直鎖状、又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。前記パーフルオロアルキル基として、トリフルオロメチル基(CF₃-)、及びペンタフルオロエチル基(C₂F₅-)であることが好ましい。

[0039] 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、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、X⁵は水素原子であり、X⁶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。

[0040] 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、

[0041]

[化7]



[0042] 等の化合物が挙げられる。

[0043] 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、市販品を採用することができる。

[0044] 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。

[0045] (2) 脱離反応

本開示における脱離反応する工程では、気相下で脱離反応を行う。本開示における脱離反応する工程では、気相で行い、特に固定床反応器を用いた気相連続流通式で行うことが好ましい。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できるとともに、経済的に有利である。

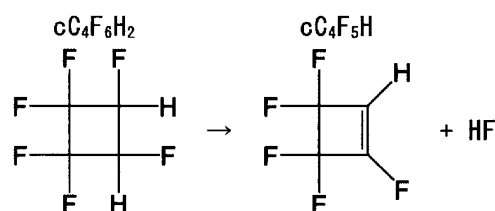
[0046] 本開示における脱離反応する工程では、前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はハロゲン原子であり、前記脱離反応が脱ハロゲン化水素反応であることが好ましい。本開示における脱離反応する工程では、前記 X^5 は水素原子であり、前記 X^6 はフッ素原子であり、前記脱離反応が脱フッ化水素反応であることが好ましい。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] [化8]



[0050] 触媒

本開示における脱離反応する工程では、触媒の存在下、気相下で脱離反応を行うことが好ましい。

[0051] 本工程で用いられる触媒は、活性炭であることが好ましい。本工程で用いられる触媒は、金属触媒であることが好ましい。金属触媒として、酸化クロム、フッ化酸化クロム、フッ化クロム、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化鉄、フッ化酸化鉄、フッ化鉄、酸化ニッケル、フッ化酸化ニッケル、フッ化ニッケル、酸化マグネシウム、フッ化酸化マグネシウム及びフッ化マグネシウム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。

[0052] これら触媒のうち、目的化合物をより高い選択率で得ることができる点から、活性炭、酸化クロム、フッ化酸化クロム、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウムがより好ましい。また、原料化合物の転化率をより向上させることも可能である。

[0053] 本工程において、気相で、原料化合物と触媒とを接触させるに当たっては、触媒を固体の状態（固相）で原料化合物と接触させることが好ましい。

[0054] 本工程において、触媒は、粉末状でもよいが、ペレット状の方が気相連続流通式の反応に好ましい。

[0055] 前記触媒のBET法により測定した比表面積（以下、BET比表面積とも称する

。)は、通常 $10\sim 3,000\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $10\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $20\sim 375\text{m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $30\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ である。触媒のBET比表面積がこのような範囲にある場合、触媒の粒子の密度が小さ過ぎることがない為、高い選択率で目的化合物を得ることができる。また、原料化合物の転化率を向上させることも可能である。

[0056] 触媒として活性炭を用いる場合、破碎炭、成形炭、顆粒炭、球状炭等の粉末活性炭を用いる事が好ましい。粉末活性炭は、JIS試験で、4メッシュ（ 4.75mm ）～100メッシュ（ 0.149mm ）の粒度を示す粉末活性炭を用いることが好ましい。

[0057] 触媒として金属触媒を用いる場合、担体に担持されていることが好ましい。担体としては、例えば、炭素、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、チタニア（ TiO_2 ）等が挙げられる。炭素としては、活性炭、不定形炭素、グラファイト、ダイヤモンド等を用いることができる。

[0058] 本開示における触媒の一例として、酸化クロム及びフッ素化された酸化クロムについて、説明する。酸化クロムは、例えば、酸化クロムを $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表した場合に、 n の値が3以下であることが好ましく、 $1\sim 1.5$ であることがより好ましい。また、前記酸化クロムは、組成式： CrO_m において、 m が通常 $1.5 < m < 3$ の範囲にあるものが好ましい。触媒として、フッ素化された酸化クロムは、酸化クロムをフッ素化することにより調製することができる。フッ素化としては、フッ化水素（HF）によるフッ素化、フルオロカーボン等によるフッ素化を挙げることができる。

[0059] 触媒としてのフッ素化された酸化クロムは、例えば、日本特許第3412165号に記載されている方法に従って得ることができる。酸化クロムをフッ化水素によりフッ素化（HF処理）することによってフッ素化された酸化クロムを得ることができる。フッ素化の温度は、例えば、 $100\sim 460^\circ\text{C}$ が好ましい。フッ素化の圧力は、触媒反応に供される時の圧力が好ましい。本開示において、フッ素含有量の多い高フッ素化－酸化クロム触媒を用いることが特に好ましい。高フッ素化－酸化クロム触媒は、酸化クロムを通常より高温で、長時間

フッ素化することにより得ることができる。

[0060] 高フッ素化一酸化クロム触媒は、フッ素含有量が30質量%以上であることが好ましく、30～45質量%であることがより好ましい。フッ素含有量は、触媒の質量変化、又は一般的なクロム酸化物の定量分析法によって測定することができる。

[0061] 脱離反応温度

本開示における脱離反応する工程では、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50℃であり、好ましくは200℃であり、より好ましくは250℃であり、更に好ましくは300℃であり、特に好ましくは350℃である。

[0062] 脱離反応における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500℃であり、好ましくは450℃であり、より好ましくは400℃である。

[0063] 脱離反応時間

脱離反応の反応時間は、原料化合物の触媒に対する接触時間 (W/F_0) [W : 金属触媒の重量 (g)、 F_0 : 原料化合物の流量 (cc/sec)] を長くすれば原料化合物の転化率を上げることができるが、触媒の量が多くなって設備が大きくなり、非効率である。

[0064] その為、脱フッ化水素反応の反応時間は、原料化合物の転化率を向上させる点、及び設備コストを抑制する点から、原料化合物の触媒に対する接触時間 (W/F_0) が、 $5g \cdot sec/cc \sim 300g \cdot sec/cc$ であることが好ましく、 $10g \cdot sec/cc \sim 200g \cdot sec/cc$ であることがより好ましく、 $15g \cdot sec/cc \sim 150g \cdot sec/cc$ であることが更に好ましく、 $20g \cdot sec/cc \sim 100g \cdot sec/cc$ であることが特に好ましい。

[0065] 上記原料化合物の触媒に対する接触時間とは、原料化合物及び触媒が接触する時間を意味する。

- [0066] 本開示における脱離反応では、触媒の存在下、気相で行う際に、特に触媒に合わせて反応温度と反応時間（接触時間）とを適宜調整することで、目的化合物をより高い選択率で得ることができる。
- [0067] 触媒として、酸化クロムを用いる場合は、反応温度は300℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましい。また、接触時間は10g・sec/cc以上であることが好ましく、20g・sec/cc以上であることがより好ましく、40g・sec/cc以上であることが更に好ましい。
- [0068] 触媒として、アルミナを用いる場合、反応温度は300℃以上であることが好ましく、また、接触時間は5g・sec/cc以上であることが好ましい。
- [0069] 触媒として、活性炭を用いる場合、反応温度は300℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましく、400℃以上であることが更に好ましい。また、接触時間は5g・sec/cc～55g・sec/ccであることが好ましく、5g・sec/cc～50g・sec/ccであることがより好ましく、5g・sec/cc～40g・sec/ccであることが更に好ましい。
- [0070] 脱離反応圧力
脱離反応の反応圧力は、より効率的に脱離反応を進行させる点から、-0.05MPa～2MPaであることが好ましく、-0.01MPa～1MPaであることがより好ましく、常圧～0.5MPaであることが更に好ましい。なお、本開示において、圧力については表記が無い場合はゲージ圧とする。
- [0071] 脱離反応において、原料化合物と触媒（金属触媒等）とを接触させて反応させる反応器としては、上記温度及び圧力に耐えうるものであれば、形状及び構造は特に限定されない。反応器としては、例えば、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等が挙げられる。反応器の材質としては、例えば、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等が挙げられる。
- [0072] 脱離反応の例示
脱離反応は、反応器に原料化合物を連続的に仕込み、当該反応器から目的化合物を連続的に抜き出す流通式及びバッチ式のいずれの方式によっても実施することができる。目的化合物が反応器に留まると、更に脱離反応が進行

し得ることから、流通式で実施することが好ましい。本開示における脱離反応する工程では、気相で行い、特に固定床反応器を用いた気相連続流通式で行うことが好ましい。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できるとともに、経済的に有利である。

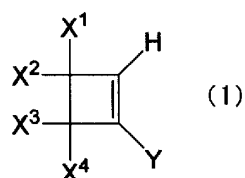
[0073] 脱離反応を行う際の雰囲気については、触媒（金属触媒等）の劣化を抑制する点から、不活性ガス存在下及び／又はフッ化水素存在下であることが好ましい。当該不活性ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの不活性ガスの中でも、コストを抑える点から、窒素がより好ましい。当該不活性ガスの濃度は、反応器に導入される気体成分の0～50mol%とすることが好ましい。

[0074] 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。

[0075] （3）目的化合物

本開示における目的化合物は、一般式（1）：

[0076] [化9]



[0077] （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。）

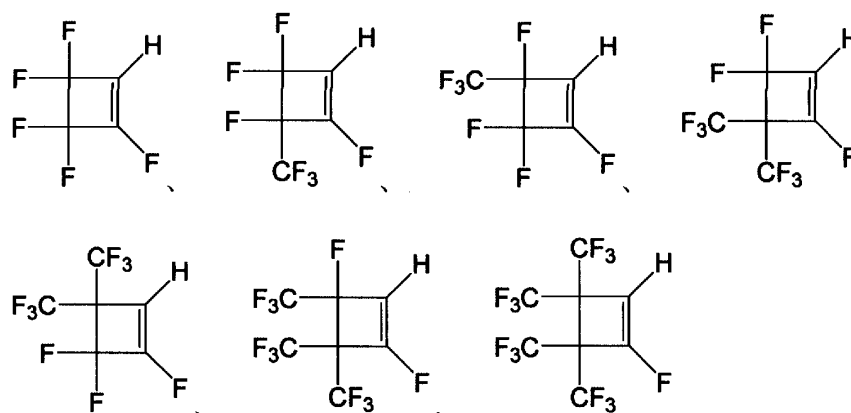
で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンである。

[0078] X¹、X²、X³及びX⁴、並びにYは、前記に同じである。

[0079] 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

[0080]

[化10]



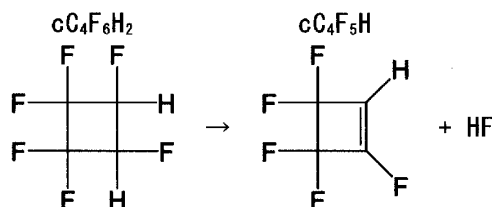
[0081] 等の化合物が挙げられる。

[0082] 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、 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、 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、 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より好ましい。

[0083] 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、 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、フッ素原子である場合の脱離反応であることが好ましい。

[0084] 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。

[0085] [化11]



[0086] 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。

[0087] (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。

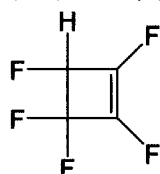
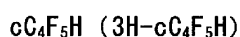
[0088] 組成物に含まれる一般式 (1) で表されるハロゲン原子を含むシクロブテンとして、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、フッ素原子であり、 Y は、フッ素原子であることが好ましい。

[0089] 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、95mol%以上であることが好ましく、99mol%以上であることがより好ましい。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] [化12]



[0093] 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 ($1H-cC_4F_5H$) の含有量は99mol%以上であり、3H-パーフルオロシクロブテン ($3H-cC_4F_5H$) の含有量は1mol%以下が好ましい。

- [0094] 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。
- [0095] 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その他、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。
- [0096] 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。
- [0097] 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 $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 等の含フッ素有機ケイ素化合物とを反応させると、 CF_3 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。
- [0098] 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

- [0099] 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。

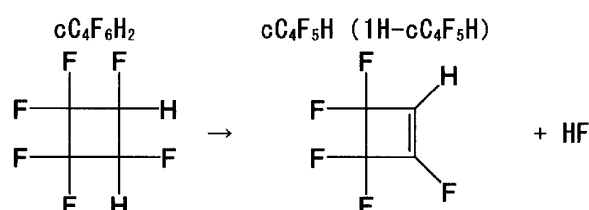
[0100] 実施例

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。

[0101] 以下の反応式に従、脱離反応は、脱フッ化水素反応とした。

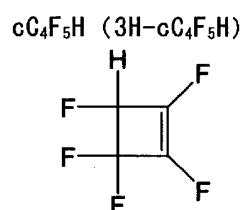
[0102] [化13]



[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] [化14]



[0106] 実施例1～3 (酸化クロム触媒)

反応管としてSUS配管（外径：1/2インチ）を用い、触媒として Cr_2O_3 を主成分とする酸化クロム10gを充填した。前記触媒を脱離反応（脱フッ化水素反応）に使用する前処理として、反応器に無水フッ化水素を流通させ、反応器の温度を200℃から300℃としてフッ素化処理を行った。フッ素化された酸化クロムを取り出し、脱フッ化水素反応に用いた。フッ素化された酸化クロムのBET比表面積は75 m^2/g であった。

[0107] 反応器であるSUS配管（外径：1/2インチ）に、触媒としてフッ素化した酸化クロム（フッ化酸化クロム）を10g加えた。窒素雰囲気下、200℃で2時間乾燥した後、圧力を常圧、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）とフッ素化した酸化クロム（触媒）との接触時間 (W/F_0) が20 $\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ 又は40 $\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ となるように、反応器に原料化合物 ($\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$) を流通させた。

- [0108] 気相連続流通式で反応を進行させた。
- [0109] 反応器を250℃又は350℃で加熱して脱フッ化水素反応を開始した。
- [0110] 脱フッ化水素反応を開始してから1時間後に、除害塔を通った留出分を集めた。
- [0111] その後、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。
- [0112] 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1では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は3.34mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率（収率）は45.9mol%であった。実施例2では、転化率：29.1mol%、選択率：98.6mol%であった。実施例3では、転化率：26.1mol%、選択率：97.2mol%であった。
- [0113] 実施例4及び5（アルミナ触媒）
前記実施例1の実験方法に倣い、触媒として Al_2O_3 を主成分とするアルミナを用いた。前記実施例1の実験方法に倣い、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）とアルミナ（触媒）との接触時間（ W/F_0 ）が $10\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ 又は $40\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ となるように、反応器に原料化合物を流通させた。前記実施例1の実験方法に倣い、反応器を400℃で加熱して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。
- [0114] 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4では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は7.92mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は45.1mol%であった。実施例5では、転化率：4.11mol%、選択率：35.0mol%であった。
- [0115] 実施例6～10（活性炭触媒）
前記実施例1の実験方法に倣い、触媒として活性炭を用いた。前記実施例1の実験方法に倣い、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）と活性炭（触媒）との接触時間（ W/F_0 ）が $10\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ 、 $27\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ 又は $47\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ となるように、反応器

に原料化合物を流通させた。前記実施例1の実験方法に倣い、反応器を300℃、350℃又は400℃で加熱して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。

[0116] 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6では、 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ （原料化合物）からの転化率は57.6mol%であり、 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}$ （目的化合物）の選択率は95.3mol%であった。実施例7では、転化率：97.7mol%、選択率：68.3mol%であった。実施例8では、転化率：84.1mol%、選択率：83.8mol%であった。実施例9では、転化率：72.3mol%、選択率：94.6mol%であった。実施例10では、転化率：84.7mol%、選択率：95.7mol%であった。

[0117] 各実施例の結果を以下の表1に示す。表1において、接触時間（ W/F_0 ）とは、流通する原料ガスをどの程度の速度で流すか、即ち、触媒及び原料ガスが接触する時間を意味する。

[0118]

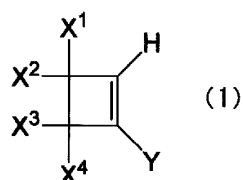
[表1]

表1	触媒の種類	反応温度 (°C)	接触時間 W/F_0 (g・sec/cc)	原料化合物 $C_6F_5H_2$ からの転化率 (mol%)	目的化合物 $1H-C_6F_5H$ の選択率 (mol%)	$3H-C_6F_5H$ の選択率 (mol%)	その他の 生成物 (mol%)
実施例							
1	酸化クロム	250	40	3.34	45.9	0.02	54.08
2	酸化クロム	350	40	29.1	98.6	0.05	1.39
3	酸化クロム	350	20	26.1	97.2	0.06	2.75
4	アルミナ	400	40	7.92	45.1	0.02	54.8
5	アルミナ	400	10	4.11	35.0	0.02	65.0
6	活性炭	400	10	57.6	95.3	0.07	4.6
7	活性炭	400	47	97.7	68.3	0.11	31.6
8	活性炭	400	27	84.1	83.8	0.18	16.0
9	活性炭	300	47	72.3	94.6	0.11	5.3
10	活性炭	350	47	84.7	95.7	0.15	4.1

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :

[化1]

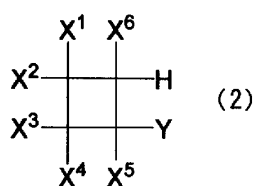


(式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はパーフルオロアルキル基を示す。Yは、ハロゲン原子を示す。)

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。)

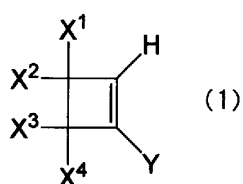
で表されるシクロブタンを脱離反応する工程を含み、

前記脱離反応する工程を、気相で行う、製造方法。

[請求項2] 前記X⁵は水素原子であり、前記X⁶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に記載の製造方法。

[請求項3] 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95mol%以上である、組成物。

[請求項4] 1H-パーフルオロシクロブテン(1H-cC₄F₅H)の含有量が99mol%以上であり、3H-パーフルオロシクロブテン(3H-cC₄F₅H)の含有量が1mol%以下である、請求項3に記載の組成物組成物。

[請求項5] 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3又は4に記載の組成物。