

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-72624
(P2001-72624A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)	
C 0 7 C	22/02	C 0 7 C	22/02	4 H 0 0 6
	17/281		17/281	4 H 0 4 9
	21/22		21/22	
	45/68		45/68	
	49/227		49/227	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-250346

(22) 出願日 平成11年9月3日 (1999.9.3)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年9月16日~9月17日 開催の「46th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan」において文書をもって発表

(71) 出願人 391012394

東北大学長

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

(72) 発明者 山本 嘉則

宮城県仙台市青葉区一番町2-10-26-1003

(72) 発明者 斎藤 慎一

宮城県仙台市太白区向山4-25-12-104

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

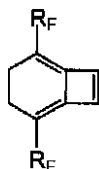
(54) 【発明の名称】 含フッ素モノマーおよびその合成方法

(57) 【要約】

【課題】 高機能性の含フッ素ポリマーを合成し得る含フッ素モノマーを提供する。

【解決手段】 下記一般式 (E F M) で表される化合物である。

【化1】



(E F M)

(上記一般式 (E F M) 中、R_F は少なくとも2つのフッ素原子を含むアルキル基またはアラルキル基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(EFM)で表される含フッ素モノマー。

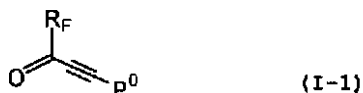
【化1】



(上記一般式(EFM)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基である。)

【請求項2】 下記一般式(I-1)で表される含フッ素モノマー。

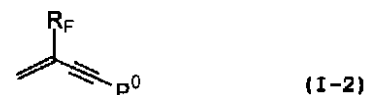
【化2】



(上記一般式(I-1)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基であり、P⁰は保護基である。)

【請求項3】 下記一般式(I-2)で表される含フッ素モノマー。

【化3】



(上記一般式(I-2)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基であり、P⁰は保護基である。)

【請求項4】 下記一般式(I-3)で表される含フッ素モノマー。

【化4】



(上記一般式(I-3)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基である。)

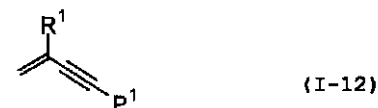
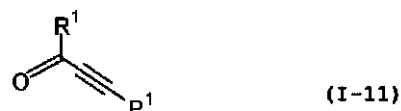
【請求項5】 下記一般式(S-1)で表される化合物をフルオロアルキル化して、下記一般式(I-11)で表される化合物を得る工程、

下記一般式(I-11)で表される化合物のカルボニル炭素のエチレン化を行って、下記一般式(I-12)で表される化合物を得る工程、

下記一般式(I-12)で表される化合物を脱保護して、下記一般式(I-13)で表される化合物を得る工程、および下記一般式(I-13)で表される化合物を二量体化して下記一般式(EFM1)で表される化合物

を得る工程を具備する含フッ素モノマーの合成方法。

【化5】



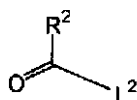
(上記一般式中、L¹は脱離基、P¹は保護基、R¹は少なくとも2つのフッ素原子を有するフルオロアルキル基である。)

【請求項6】 下記一般式(S-2)で表される化合物の脱離基をアセチレン誘導体で置換して、下記一般式(I-21)で表される化合物を得る工程、

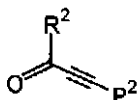
下記一般式(I-21)で表される化合物のカルボニル炭素のエチレン化を行って、下記一般式(I-22)で表される化合物を得る工程、

下記一般式(I-22)で表される化合物を脱保護して、下記一般式(I-23)で表される化合物を得る工程、および下記一般式(I-23)で表される化合物を二量体化して下記一般式(EFM2)で表される化合物を得る工程を具備する含フッ素モノマーの合成方法。

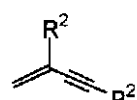
【化6】



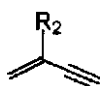
(S-2)



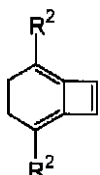
(I-21)



(I-22)



(I-23)



(EFM-2)

(上記一般式中、L² は脱離基、P² は保護基、R² は少なくとも2つのフッ素原子を含むアルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素モノマーに係り、特に高機能性フッ素系ポリマーの素材となる含フッ素モノマーおよびその合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素ポリマーは、耐薬品性、耐熱性、揮発性といった他のポリマーにはない優れた物性を有しており、日常的に広く用いられている素材の一つである。従来、含フッ素ポリマーは、比較的単純な構造を有する含フッ素モノマーから合成されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の含フッ素モノマーを用いたポリマー合成では、より高機能性の素材を開発することは困難であるものの、こうした高機能性の含フッ素ポリマーを容易に合成し得る含フッ素モノマーは、未だ得られていないのが現状である。

【0004】そこで本発明は、高機能性の含フッ素ポリマーを合成し得る含フッ素モノマーを提供することを目

的とする。

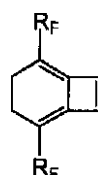
【0005】また本発明は、高機能性の含フッ素ポリマーを合成し得る含フッ素モノマーの合成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、下記一般式(EFM)で表される含フッ素モノマーを提供する。

【0007】

【化7】



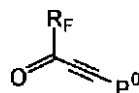
(EFM)

【0008】(上記一般式(EFM)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基である。)

また本発明は、下記一般式(I-1)で表される含フッ素モノマーを提供する。

【0009】

【化8】



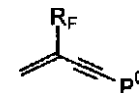
(I-1)

【0010】(上記一般式(I-1)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基であり、P⁰は保護基である。)

また本発明は、下記一般式(I-2)で表される含フッ素モノマーを提供する。

【0011】

【化9】



(I-2)

【0012】(上記一般式(I-2)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基であり、P⁰は保護基である。)

さらに本発明は、下記一般式(I-3)で表される含フッ素モノマーを提供する。

【0013】

【化10】



(I-3)

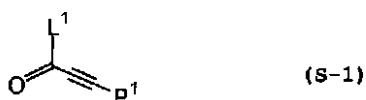
【0014】(上記一般式(I-3)中、R_Fは、少なくとも2つのフッ素原子を含有するアルキル基またはアラルキル基である。)

また本発明は、下記一般式(S-1)で表される化合物

をフルオロアルキル化して、下記一般式 (I-11) で表される化合物を得る工程、下記一般式 (I-11) で表される化合物のカルボニル炭素のエチレン化を行って、下記一般式 (I-12) で表される化合物を得る工程、下記一般式 (I-12) で表される化合物を脱保護して、下記一般式 (I-13) で表される化合物を得る工程、および下記一般式 (I-13) で表される化合物を二量体化して下記一般式 (EFM1) で表される化合物を得る工程を具備する含フッ素モノマーの合成方法を提供する。

【0015】

【化11】



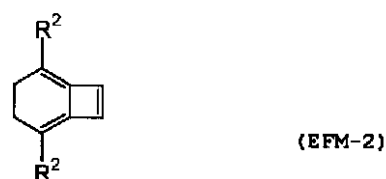
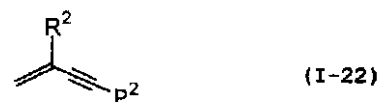
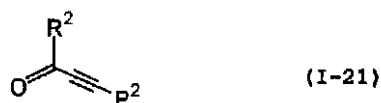
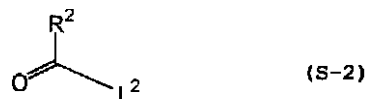
【0016】(上記一般式中、L¹ は脱離基、P¹ は保護基、R¹ は少なくとも2つのフッ素原子を有するフルオロアルキル基である。)

またさらに本発明は、下記一般式 (S-2) で表される化合物の脱離基をアセチレン誘導体で置換して、下記一般式 (I-21) で表される化合物を得る工程、下記一般式 (I-21) で表される化合物のカルボニル炭素のエチレン化を行って、下記一般式 (I-22) で表される化合物を得る工程、下記一般式 (I-22) で表される化合物を脱保護して、下記一般式 (I-23) で表さ

れる化合物を得る工程、および下記一般式 (I-23) で表される化合物を二量体化して下記一般式 (EFM2) で表される化合物を得る工程を具備する含フッ素モノマーの合成方法を提供する。

【0017】

【化12】



【0018】(上記一般式中、L² は脱離基、P² は保護基、R² は少なくとも2つのフッ素原子を含むアラルキル基である。)

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明の含フッ素モノマーの一つは、前記一般式 (EFM) で表される化合物であり、この一般式 (EFM) 中に R_F として導入されるのは、少なくとも2つのフッ素原子を含むアルキルまたはアラルキル基である。R_F 中に含まれるフッ素原子の数が2未満の場合には、含フッ素モノマーの合成が困難である。したがって本発明においては、R_F 中のフッ素原子の数を少なくとも2つに限定した。

【0020】R_F として前記一般式 (EFM) に導入され得るアルキル基としては、炭素数1~8の直鎖または分岐状のいずれでもよく、フッ素原子以外の原子、例えば酸素原子等が含まれていても構わない。なお、耐熱

性、安定性という点でパーフルオロアルキル基が好ましく、例えば(CF₂)₆Fが挙げられる。

【0021】一方、R_Fとして導入され得るアラルキル基としては、少なくとも2つのフッ素原子を含むものであれば特に限定されず、アルキル基およびアリール基のいずれにフッ素原子が導入されていてもよい。この場合、アルキル基としては、炭素数4~12の直鎖または分岐状のものが挙げられ、酸素原子等のフッ素原子以外の原子が導入されていてもよい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フリル基等が挙げられ、こうしたアリール基は、ニトロ基、メトキシ基等で置換されていてもよい。なお、合成が簡便という点では、CF₂Phがアラルキル基として好ましい。

【0022】上述した一般式(EFM)で表される化合物は、本発明の方法により合成される最終生成物である。こうした最終生成物のみならず、その合成の途中で得られる中間体化合物、すなわち、前記一般式(I-1)、(I-2)、(I-3)で表される化合物もまた、本発明の含フッ素モノマーに含まれる。

【0023】本発明の含フッ素モノマーは、本発明の第1の方法または第2の方法により合成することができる。

【0024】本発明の第1の合成方法においては、前記一般式(S-1)で表される化合物(ケトン)が出発物質として用いられる。この化合物中に導入される脱離基L¹としては、エトキシ基、メトキシ基等が挙げられ、保護基P¹としては、トリメチルシリル基等を挙げることができる。こうした脱離基や保護基は、反応性、入手の可能性等に応じて適宜選択することができる。

【0025】まず、こうした出発物質をフルオロアルキル化して、一般式(I-11)で表される化合物を得る。導入されるフルオロアルキル基R¹は、前述のR_Fに関して説明したものと同様の、少なくとも2つのフッ素原子を有するものである。フルオロアルキル基R¹の炭素数や構造は、所望される最終生成物の特性等に応じて、適宜決定することができる。

【0026】次いで、この化合物のカルボニル酸素のメチレン置換を行って一般式(I-12)で表される化合物を得、これを脱保護して一般式(I-13)で表される化合物を得る。

【0027】最後に、一般式(I-13)で表される化

合物を二量体化して、一般式(EFM-1)で表される化合物が得られる。一般式(I-13)で表される化合物は、反応性が低く、用途が限られるので、本発明の方法により二量体化することによって、一般式(EFM-1)で表される構造の含フッ素モノマーを得ることが初めて可能となった。

【0028】また、本発明の第2の合成方法においては、前記一般式(S-2)で表される化合物が出発物質として用いられる。脱離基L²としては、前述の脱離基L¹と同様に、エトキシ基、メトキシ基等が挙げられ、反応性、入手の可能性等に応じて適宜選択することができる。少なくとも2つのフッ素原子を含むアラルキル基R²としては、前述のR_Fに関して説明したのと同様のものが挙げられ、所望される最終生成物の特性等に応じて、その炭素数や構造を適宜決定することができる。

【0029】まず、こうした出発物質にアセチレン誘導体を導入して、一般式(I-21)で表される化合物を得る。アセチレン誘導体としては、特に限定されず、例えばトリメチルシリル基等の保護基P²を含む任意のアセチレン誘導体を用いることができる。

【0030】次いで、この化合物のカルボニル酸素のメチレン置換を行って一般式(I-22)で表される化合物を得、これを脱保護して一般式(I-23)で表される化合物を得る。

【0031】最後に、一般式(I-23)で表される化合物を二量体化して、一般式(EFM-2)で表される化合物が得られる。前述の一般式(I-13)で表される化合物と同様に、一般式(I-23)で表される化合物もまた、反応性が低く、用途が限られるので、本発明の方法により二量体化することによって、一般式(EFM-2)で表される構造の含フッ素モノマーを得ることが初めて可能となった。

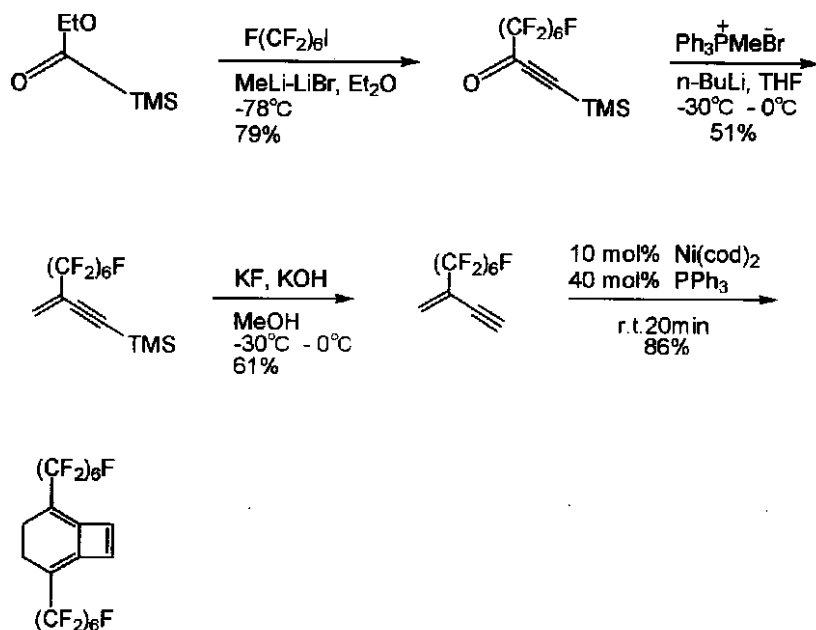
【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の化合物の合成例の具体例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0033】(実施例1)本実施例においては、以下のスキームで表される本発明の第1の方法にしたがって本発明の含フッ素モノマーを合成した。

【0034】

【化13】



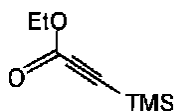
【0035】なお、前記スキーム中、Phはフェニル、TMSはトリメチルシリル、THFはテトラヒドロフラン、codはシクロオクタジエンを表す。

【0036】(1)一般式(I-11)で表される化合物の合成

下記化学式で表される化合物(ケトン1と称する)を出発物質として用い、(Bu11.Chem.Soc.Jpn.1989,62,2636-2642)に記載されている方法に準じて、一般式(I-11)で表される化合物を合成した。

【0037】

【化14】



【0038】具体的には、まず、エチルトリメチルシリルプロピオレート(35.5g、208mmol)およびパーフルオロヘキシルアイオダイド(55mL、245mmol)のエーテル溶液(700mL)に対して、-50、アルゴン雰囲気下にて1.5Mメチルリチウム-リチウムブロマイド錯体エーテル溶液(150mL、225mmol)をゆっくりと滴下した。次いで、-50で1.5時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、室温まで昇温した。反応液をエーテルにて抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。最後に、残渣を蒸留することにより、79%の収率で淡黄色液体を得た。

【0039】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0040】沸点: 55~58 (3.5mmHg)

^1H NMR: 0.31 (s, 9H)

^{13}C NMR: -1.0, 97.0, 104-124 (m), 111.4, 168.6 (t, $J_{\text{C-F}} = 31$

Hz)

IR (neat): 2969, 2158, 1711, 1365, 1318, 1240, 1147, 1096, 1041, 1020, 851 cm^{-1}

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OF}_{13}\text{Si}$ についての元素分析値

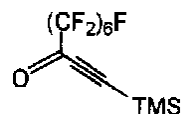
計算値 C, 32.44; H, 2.04

実測値 C, 32.59; H, 2.04

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるケトン、すなわち、1-トリメチルシリル-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-トリデカフルオロ-1-ノニン-3-オンと同一した。以下の合成例においては、この化合物を単にケトン2と称する。

【0041】

【化15】



【0042】(2)一般式(I-12)で表される化合物の合成

Ph_3PMeBr (17.4g、48.7mmol)の無水THF溶液(160mL)を調製し、この溶液にn-BuLiのヘキサン溶液(1.6M、30.2mL、48.7mmol)をアルゴン雰囲気下、室温にて加え、3.5時間攪拌して混合液を得た。

【0043】一方、前述の合成例で得られたケトン2(18.0g、40.6mmol)の無水THF溶液(25mL)を調製し、-30にて前述の混合液に加えた。その結果、溶液の色は黄色から濃い茶色へ変化した。混合物を室温にて4時間攪拌した後、水を加え、ペンタンにて抽出した。

【0044】その後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無

水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）にて精製したところ、（7.64g、51%）の収率で無色の液体が得られた。

【0045】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0046】沸点：82（18mmHg）

^1H NMR： 0.21 (s, 9H), 6.07 (s, 2H)

^{13}C NMR： -0.3, 96.9 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.6\text{ Hz}$), 100.6, 104-120 (m), 122.2 (t, $J_{\text{C-F}} = 26\text{ Hz}$), 130.7 (t, $J_{\text{C-F}} = 7.0\text{ Hz}$)

IR (neat) : 2965, 2162, 1241, 1206, 1147, 846 cm^{-1}

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_{13}\text{Si}$ についての元素分析値

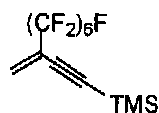
計算値 C, 35.30; H, 2.51

実測値 C, 35.02; H, 2.42

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるエンイン、すなわち1-トリメチルシリル-3-メチレン-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-トリデカフルオロ-1-ノンと同定した。以下の合成例においては、この化合物を単にエンイン1と称する。

【0047】

【化16】



【0048】(3)一般式(I-13)で表される化合物の合成

前述の合成例で得られたエンイン1（2.90g、11.6mmol）のメタノール溶液（10mL）を、フッ化カリウムKF（5.15g、88.6mmol）と水酸化カリウム（0.176g、3.14mmol）とのメタノール懸濁液（50mL）に-30にてゆっくりに加えた。

【0049】その後、冷媒浴を取り除いて30分間攪拌し、最終的に0まで昇温した。混合物に水を加えた後、ペンタン（200mL）にて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を留去した後、残渣を蒸留にて精製したところ、（2.61g、61%）の収率で無色の液体が得られた。

【0050】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0051】沸点：42（15mmHg）

^1H NMR： 3.13 (s, 1H), 6.17 (s, 2H)

^{13}C NMR： 76.3 (t, $J_{\text{C-F}} = 4.0\text{ Hz}$), 82.1, 106-124 (m), 121.3

(t, $J_{\text{C-F}} = 27\text{ Hz}$), 132.3 (t, $J_{\text{C-F}} = 6.9\text{ Hz}$)

IR (neat) : 3316, 2118, 1618, 1395, 1365, 1240, 1148, 1063, 1049, 949, 807 cm^{-1}

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{13}$ についての元素分析値

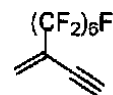
計算値 C, 32.45; H, 0.82

実測値 C, 32.60; H, 1.10

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるエンイン、すなわち、3-メチレン-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-トリデカフルオロ-1-ノンと同定した。以下の合成例においては、この化合物を単にエンイン2と称する。

【0052】

【化17】



【0053】(4)一般式(EFM-1)で表される化合物の合成

$\text{Ni}(\text{cod})_2$ （27.5mg、0.1mmol）と PPh_3 （105mg、0.4mmol）をアルゴン雰囲気下、室温にて無水トルエン（0.5mL）に加えた。次いで、前述の合成例で得られたエンイン2（370mg、1mmol）の無水トルエン溶液（0.5mL）を加えて20分間攪拌した。

【0054】混合物を短いアルミナのカラム（ヘキサン）に通した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）にて精製した結果、（318mg、86%）の収率で無色の液体が得られた。

【0055】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0056】 ^1H NMR： 2.54 (s, 2H), 7.13 (s, 1H)

^{13}C NMR： 21.9, 106.8 (t, $J_{\text{C-F}} = 25\text{ Hz}$), 104-123 (m), 142.7 (t, $J_{\text{C-F}} = 7.5\text{ Hz}$), 145.6

IR (neat) : 2956, 2920, 2859, 1734, 1709, 1452, 1439, 1364, 1313, 1296, 1240, 1206, 1146, 1121, 1088, 794, 744, 735, 720, 702, 665 cm^{-1}

$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{F}_{26}$ についての高分解能マスペクトル (HRMS)

計算値 740.0054

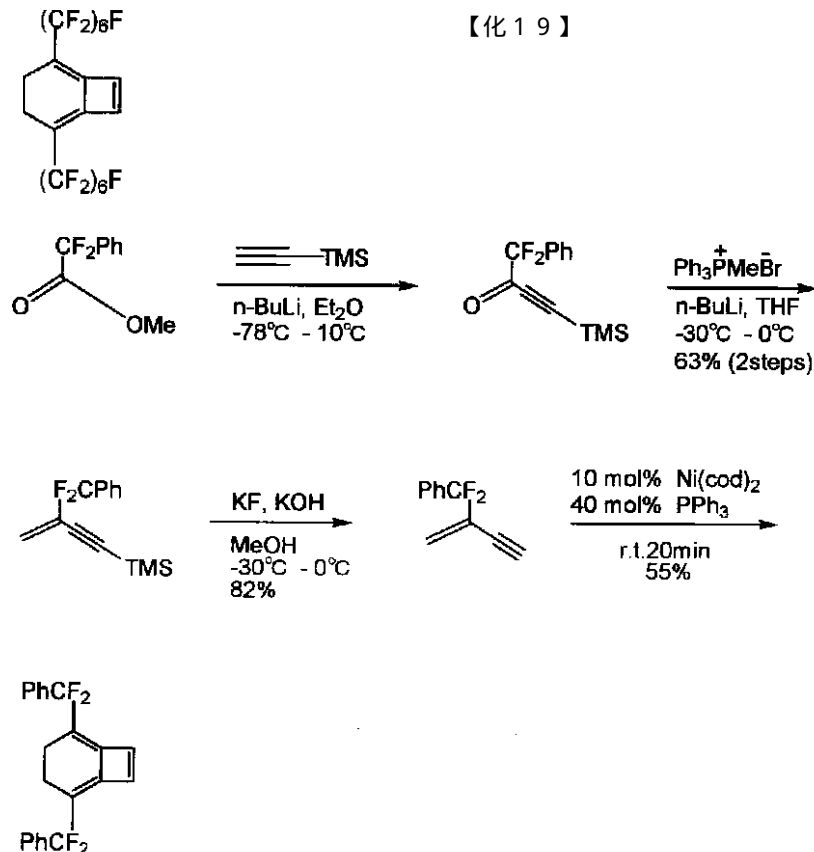
実測値 740.0060

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表される化合物、すなわち2,5-ビス(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,

6-トリデカフルオロヘキシル)ピシクロ[5.2.0]ノナ-1,5,7-トリエンと同一した。

【0057】

【化18】



【0060】なお、前記スキーム中、Phはフェニル、TMSはトリメチルシリル、THFはテトラヒドロフラン、codはシクロオクタジエンを表す。

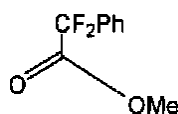
【0061】(1)一般式(I-21)で表される化合物の合成

トリメチルシリルアセチレン(9.5 mL、67 mmol)の無水エーテル溶液(60 mL)に対して、nBuLiのヘキサン溶液(1.6 M、72 mmol)を0にて加え、30分間攪拌して混合液を得た。

【0062】一方、下記化学式で表される化合物(ケトン3と称する)を出発物質として用いて、この化合物(14.5 g、72 mmol)の無水エーテル溶液(100 mL)を調製した。

【0063】

【化20】



【0064】出発物質の無水エーテル溶液を前述の混合液に-78にて加えて、-78で1時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えた。次いで、混合物をエーテル抽出した(500 mL)。

【0058】(実施例2)本実施例においては、以下のスキームで表される本発明の第2の方法にしたがって本発明の含フッ素モノマーを合成した。

【0059】

【化19】

【0065】有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を留去した後、残渣を蒸留にて精製したところ、(12.8 g、77%)の収率で黄色液体が得られた。

【0066】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0067】

沸点: 85 (5 mmHg、クーゲルロール)

1H NMR: 0.26 (s, 9H), 7.43 - 7.55 (m, 3H), 7.55 - 7.61 (m, 2H)

^{13}C NMR: -0.8, 97.7, 108.1, 115.1 (t, $J_{C-F} = 254$ Hz), 126.1 (t, $J_{C-F} = 6.3$ Hz), 128.8, 131.3, 131.4 (t, $J_{C-F} = 26$ Hz), 175.8 (t, $J_{C-F} = 37$ Hz)

IR (neat): 2969, 2158, 1711, 1365, 1318, 1240, 1147, 1096, 1041, 1020, 851 cm^{-1}

$C_{13}H_{14}OF_2Si$ についてのHRMS

計算値: 252.0782

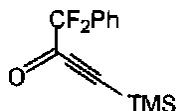
実測値: 252.0771

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるケトン、すなわち1-トリメチルシ

リル-4,4-ジフルオロ-4-フェニル-1-ブチン-3-オンと同定した。以下の合成例においては、この化合物を単にケトン4と称する。

【0068】

【化21】



【0069】(2)一般式(I-22)で表される化合物の合成

Ph_3MeBr (7.86 g, 22 mmol) を無水THF (100 mL) に加え、この溶液に $n\text{BuLi}$ のヘキサン溶液 (1.6 M, 22 mmol) を0 にて加えて3時間攪拌した。

【0070】一方、前述の合成例で得られたケトン4 (5.04 g, 20 mmol) の無水THF溶液 (30 mL) を調製し、-30 にて前述の混合液に加えた。混合物を4時間室温にて攪拌した後、水を加えて、ヘキサン (500 mL) にて抽出した。

【0071】その後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) にて精製したところ、(2.90 g, 58%) の収率でオレンジ色の液体が得られた。

【0072】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0073】沸点: 90 - 110 (5.5 mmHg、クーゲルロール)

$^1\text{H NMR}$: 0.15 (s, 9H), 5.77 (s, 2H), 5.91 (s, 2H), 7.4 - 7.5 (m, 3H), 7.5 - 7.6 (m, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$: -0.1, 99.1, 99.6 (t, $J_{\text{C-F}} = 6.9\text{Hz}$), 118.2 (t, $J_{\text{C-F}} = 245\text{Hz}$), 124.9 (t, $J_{\text{C-F}} = 6.3\text{Hz}$), 125.8 (t, $J_{\text{C-F}} = 5.7\text{Hz}$), 128.2, 129.5 (t, $J_{\text{C-F}} = 31\text{Hz}$), 130.1

IR (neat): 3069, 3039, 2961, 2900, 2155, 1617, 1497, 1452, 1263, 1252, 1116, 1094, 1059, 997, 951, 846, 768, 696 cm^{-1}

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{Si}$ についてのHRMS

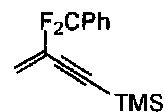
計算値: 250.0989

実測値: 250.0987

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるエンイン、すなわち1-トリメチルシリル-3-メチレン-4,4-ジフルオロ-4-フェニル-1-ブチンと同定した。以下の合成例においては、この化合物を単にエンイン3と称する。

【0074】

【化22】



【0075】(3)一般式(I-23)で表される化合物の合成

フッ化カリウム (2.98 g, 51.2 mmol) と水酸化カリウム (0.102 g, 1.82 mmol) とをメタノール (21 mL) に懸濁させた後に、前述の合成例で得られたエンイン3 (2.90 g, 11.6 mmol) を室温にてゆっくりと加えて、1.5時間攪拌した。

【0076】混合物に水を加えた後に、ペンタン (200 mL) にて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) にて精製したところ、(1.71 g, 83%) の収率で無色の液体が得られた。

【0077】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0078】沸点: 68.5 (5 mmHg)

$^1\text{H NMR}$: 2.99 (s, 1H), 5.88 (s, 2H), 5.98 (t, $J_{\text{C-F}} = 1.7\text{Hz}$, 1H), 7.41 - 7.47 (m, 3H), 7.53 - 7.57 (m, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$: 78.6 (t, $J_{\text{C-F}} = 3.4\text{Hz}$), 81.1, 118.3 (t, $J_{\text{C-F}} = 244\text{Hz}$), 125.8 (t, $J_{\text{C-F}} = 5.7\text{Hz}$), 126.5 (t, $J_{\text{C-F}} = 6.3\text{Hz}$), 128.4, 130.3, 135.2 (t, $J_{\text{C-F}} = 28\text{Hz}$)

IR (neat): 3300, 3039, 2927, 2109, 1618, 1607, 1452, 1392, 1318, 1262, 1116, 1093, 1059, 996, 940, 769, 706 cm^{-1}

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_2$ についてのHRMS

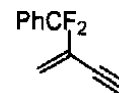
計算値: 178.0594

実測値: 178.0586

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表されるエンイン、すなわち2-(4,4-ジフルオロベンジル)-1-ブチン-3-インと同定した。以下の合成例においては、この化合物を単にエンイン4と称する。

【0079】

【化23】



【0080】(4)一般式(EFM-2)で表される化合物の合成

$\text{Ni}(\text{cod})_2$ (27.5 g, 0.1 mmol) と PPh_3 (105 mg, 0.4 mmol) とをアルゴン雰

雰囲気下、室温にて無水トルエン(0.5 mL)に加えた。次いで、前述の合成例で得られたエンイン4(178 mg、1 mmol)の無水トルエン溶液(0.5 mL)を加えて20分間攪拌した。

【0081】混合物を短いアルミナのカラム(ヘキサン)に通した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:エーテル=20:1)にて精製したところ、(98 mg、55%)の収率で無色の針状結晶が得られた。

【0082】得られた化合物の特性を以下にまとめる。

【0083】

融点: 93 - 95 (再結晶、ヘキサン - エーテル)

^1H NMR: 2.49 (s, 4H), 6.10 (s, 2H), 7.40 - 7.45 (m, 6H), 7.47 - 7.57 (m, 4H)

^{13}C NMR: 21.6, 113.9 (t, $J_{\text{C-F}} = 38\text{Hz}$), 120.1 (t, $J_{\text{C-F}} = 238\text{Hz}$), 125.8 (t, $J_{\text{C-F}} = 5.7\text{Hz}$), 128.4, 130.0, 136.4 (t, $J_{\text{C-F}} = 27\text{Hz}$), 139.0 (t, $J_{\text{C-F}} = 7.4\text{Hz}$), 143.5

IR (KBr): 3037, 2926, 1680, 1659, 1607, 1495, 1452, 1320, 1302, 1212, 1083, 1056, 1048, 1014, 974, 956, 892, 789, 763, 699 cm^{-1}

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_4$ についての元素分析値

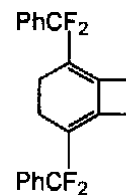
計算値: C, 74.15; H, 4.53

実測値: C, 74.20; H, 4.40

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物は、下記化学式で表される化合物、すなわち、2,5-ビス(, -ジフルオロフェニルメチル)ビスクロ[5.2.0]ノナ-1,5,7-トリエンと同一した。

【0084】

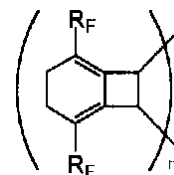
【化24】



【0085】上述した実施例1および実施例2で得られた本発明の含フッ素モノマーは、例えば、熱、ラジカル、光等により重合させて、下記化学式で表されるような含フッ素ポリマーを容易に得ることができる。

【0086】

【化25】



【0087】かかる含フッ素ポリマーは、耐候性、耐熱性等の点で優れた特性を有しており、高機能性素材として好適に用いることができる。

【0088】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、高機能性の含フッ素ポリマーを合成し得る含フッ素モノマーが提供される。また本発明によれば、高機能性の含フッ素ポリマーを合成し得る含フッ素モノマーの合成方法が提供される。

【0089】本発明の含フッ素モノマーは、次世代の高機能フッ素含有ポリマーの原料として好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 0 7 F 7/08

識別記号

F I
C 0 7 F 7/08

テームコード(参考)
A

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AB80 AC22
AC30 AC92 BM10 BM71 FC26
FC78 FE71 FE74
4H049 VN01 VP01 VQ03 VQ04 VR24
VS24 VU20