

## 亜鉛を用いる含フッ素アルキルハロゲン 化物のカルボキシル化反応

高 橋 満  
朱 山 秀 雄  
堤 幸 弘

### Carboxylation of Fluorinated Alkyl Halides via Organozinc Compounds

Mitsuru TAKAHASHI  
Hideo SHUYAMA  
Yukihiro TSUTSUMI

An effective route to fluorinated carboxylic acids has been developed on the carboxylation of fluorinated alkyl halides via organozinc compounds. Improvements were made for the production of some perfluoroalkylated carboxylic acids which are in use as the high quality surfactant for special purposes. High yields were attained under appropriately pressurized carbon dioxide, and the selectivity of carboxylic acid production was found to be largely dependent on the concentration of carbon dioxide in dimethylformamide used as the solvent. The method was found also to be applicable to the syntheses of perfluorinated dicarboxylic acids and  $\alpha$ -trifluoromethylacrylic acid.

#### 1. はじめに

炭化水素基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたペルフルオロアルキル基（以下 Rf 基と略す）を有する化合物は、フッ素原子に由来する化学的・熱的安定性に加えて、優れた表面特性、光学特性、放射線感応性、さらに、生理活性を示すことから新しい高機能材料への応用研究が盛んに行なわれている<sup>1)</sup>。このような性質を利用し実用化されている代表例としてペルフルオロカルボン酸が挙げられる。Rf 基と親水性基であるカルボキシル基を併せ持つことによって、炭化水素基では得られない特異な界面活性を示すとともに、化学的・熱的に過

酷な条件下での使用が可能であり特殊界面活性剤として利用される<sup>2)</sup>。このように Rf 基を有するカルボン酸はそれ自身で高機能材料として利用されるばかりでなく、カルボキシル基が反応性基であり、また他の官能基へ変換できることから広汎な応用展開が可能である。

ペルフルオロカルボン酸の一般的合成法として電解フッ素化法（下式 1）及びテロメリゼーション法（下式 2）が知られている。電解フッ素化法<sup>3)</sup>は天然脂肪酸を出発とし、水素原子全てをフッ素原子に置換する方法であるが、同時に炭素結合解裂、環化反応が起こり一般に低収率である。

#### 1) 電解フッ素化法



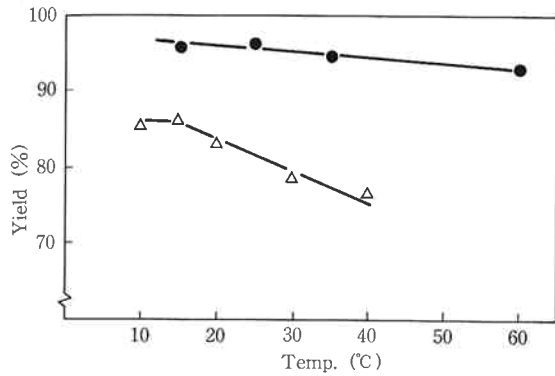


Fig. 2 Influence of Reaction Temperature under Atmospheric (—△—) and increasing (—●—; 5 kg/cm<sup>2</sup>G), CO<sub>2</sub> Pressure. Total Reaction Time 3-5 hr.

化を図ったものであり、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I の滴下速度は 0.07~0.08 mmol/min で行った。加圧法は炭酸ガス圧 5 kg/cm<sup>2</sup>G, 送入速度 0.15~0.2 mmol/min で行った結果を示した。

常圧法においては、この温度範囲で収率低下が観察された (10°C 以下では原料転化率が100%とならなかった) のに対して、炭酸ガス加圧下で反応を行うことによって収率向上が認められるとともに、この温度範囲で収率低下を抑制できることが判った。

また、これまで報告されているような亜鉛-銅対を調製する<sup>7)</sup> などの亜鉛粉末の特別な活性化処理を行わずとも、亜鉛表面の酸化被膜を希酸で洗浄することによって高収率が再現できることも明らかとなった。

(2) 炭酸ガス濃度の収率に及ぼす影響

加圧反応にて、反応圧力、温度、溶媒を変えて実験を行なった結果を Table 1 に示す。各溶媒中の炭酸ガス濃度は、前記加圧反応装置を用いて別途に温度 (20及び 40°C), 圧力 (5及び 10 kg/cm<sup>2</sup>G) を変えて炭酸ガス吸収量を測定し求めた。得られた各溶媒のヘンリー定数を Table 2 に示す。

Table 1 の DMF 溶媒の結果を基に炭酸ガス濃度と収率の関係を Fig. 3 に示す。尚、Fig. 3 中に常圧反応の結果 (△印) を併せ記した。常圧法の場合の炭酸ガス濃度は、炭酸ガス吸収測定結果から各温度での 1 kg/cm<sup>2</sup> に外挿した値を使用した。Fig. 3 に示す如く、反応収率と炭酸ガス濃度に相関が得られ、前述の反応温度による影響は、特に 15~40°C の温度範囲では、炭酸ガス濃度の減少によるものと考えられる。従って、炭酸ガス濃度が反応温度に大きく依存する常圧反応では高収率化は困難であることが示唆される。

Table 1 Carboxylation of C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I with Zinc under CO<sub>2</sub> Pressure.

Solv.	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	CO <sub>2</sub> Concentration (Mol/l)	Yield (%)
DMF	60	2.5	0.38	80
	35	2.5	0.59	91
	60	5	0.70	93
	15	2.5	0.99	95
	35	5	1.04	94
	25	5	1.29	96
	60	10	1.34	91
DMAc	35	5	0.96	88
	35	10	1.61	91
NMP	35	5	0.79	87
	35	10	1.45	90
DMSO	35	5	0.69	78
	35	10	1.30	86

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I 20 mmol, Zn 60 mmol, Solv. 80 ml, Feed Speed 0.07-0.08 mmol/min, Total Reaction Time 5 hr.

Table 2 Henry Constant (H) (at 35°C-80 ml Solv.)

Solv.	H
DMF	13.45
DMAc	12.05
NMP	10.80
DMSO	9.30

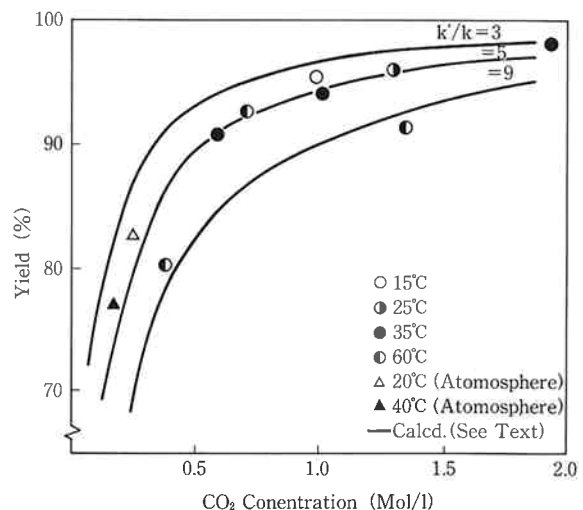


Fig. 3 Effect of CO<sub>2</sub> Concentration in DMF.

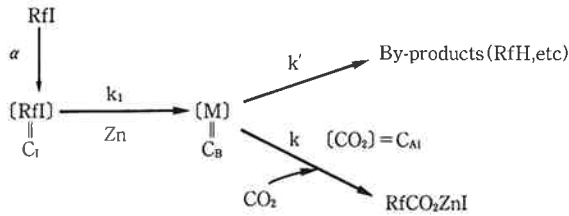


Fig. 4 Hypothetic Reaction Route.

このような炭酸ガス濃度の効果について反応機構より考察した。本反応の反応径路を Fig. 4 に示す如く仮定する。即ち、反応系内に送入速度  $\alpha$  で加えられる RfI (濃度  $C_I$ ) が亜鉛と反応し、反応中間体M (濃度  $C_B$ ) を生成し、次いで反応速度  $k$  で炭酸ガス (濃度  $C_{Ai}$ ) と反応し目的物を、又、反応速度  $k'$  で副生成物を与えると考え。転化率が100%の場合、反応収率は(1)式で表わすことができる。

$$\text{Yield}(\%) = \frac{kC_{Ai} \cdot C_B}{kC_{Ai} \cdot C_B + k' C_B} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ai} + (k'/k)} \dots (1)$$

式中の  $k'/k$  をパラメータとして炭酸ガス濃度 ( $C_{Ai}$ ) と収率の関係を計算し Fig. 3 上にプロットし実線で示した。(各  $k'/k=3, 5, 9$  の場合) この計算より得られる炭酸ガス濃度と収率の関係が実験結果と良い一致を示すことから、目的物の収率を高めるためには、ある一定濃度以上 (Fig. 3 より、収率90%以上を達成するためには、0.5 mol/l 以上) の炭酸ガスが必要と考えられる。但し、60°C で若干相関からのずれが認められることから副反応の温度依存性が大きいことが推定される。従って、高収率を達成するためには転化率100%となる温度範囲の低温側で、高炭酸ガス濃度下に反応を行う必要があると推察される。

使用する溶媒についても、Table 1 及び 2 の結果より炭酸ガスをより溶解する溶媒、即ち DMF が最も高い収率を与えることがわかる。但し、同一炭酸ガス濃度においてもこれら溶媒間で収率に差が認められること、及び炭酸ガスをさらに溶解するエーテル系溶媒 (THF, ジオキサン等) では目的物が得られない (主生成物は  $C_8F_{17}H$ ) ことより、溶媒自身が収率向上に大きく寄与している (例えば、反応中間体の安定化等) と考えられる。

### (3) 原料送入速度の影響

反応温度 35°C、炭酸ガス圧 5 kg/cm<sup>2</sup>G の条件下、溶媒として DMF を用い原料送入速度の影響について検討した。この結果を Fig. 5 中○印で示す。また、常圧反応の結果 (反応温度 20°C) を△印で示す。この両法の比較から、常圧下すなわち炭酸ガス低濃度下では送入

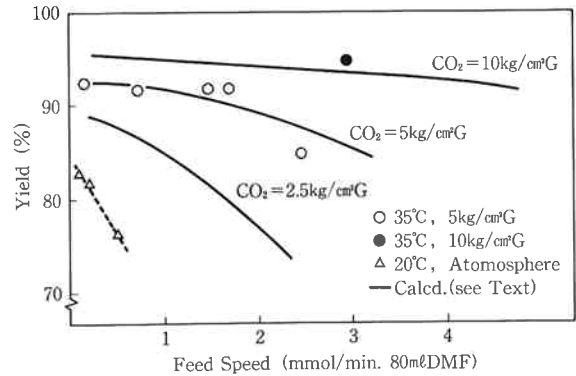
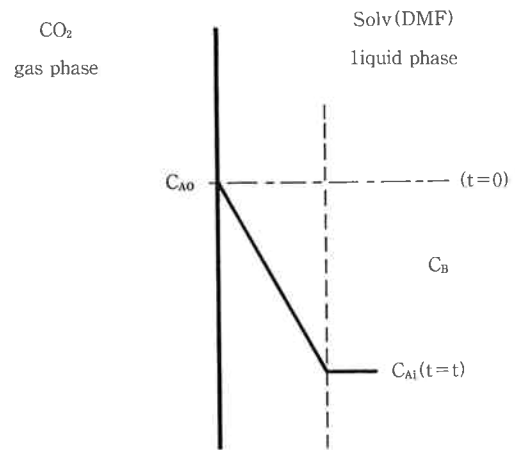


Fig. 5 Effect of Feed Speed.

Fig. 6 Variation of CO<sub>2</sub> Concentration in the Assumptive Boundary Layer.

速度を大きくすることによって急激な収率低下が認められるのに対して、加圧下に行うことにより送入速度を極めて大きくとれることが判る。従って、炭酸ガス高濃度下の反応では収率を増大するのみならず、送入速度を速くできるため反応時間を短縮する効果をももたらすことになる。

この送入速度と収率の関係についても前述した反応径路により速度論的に説明することができる。即ち、① CO<sub>2</sub> の溶媒中への溶解と反応による消費から求まる中間体濃度  $C_B$  と炭酸ガス濃度  $C_{Ai}$  の関係、及び②中間体の生成と消費から求まる  $C_B$  と  $C_{Ai}$  の関係、この2つの関係を連立させることにより RfI の送入速度  $\alpha$  と収率の関係を推察することができる。まず、①及び②各々の関係式は以下のように導ける。

①炭酸ガス溶解濃度変化は、Fig. 6 に示す境界膜を仮定すると(2)式で表わされる。 $t=0$  のとき  $C_{Ai}=C_{A0}$ 、 $t=t$  のとき  $C_{Ai}=C_{Ai}$  の境界条件で(2)式を解くと(3)式となり、 $C_{Ai}$  は  $t$  とともに一定値  $K_{A0}C_{A0}/(K_A+kC_B)$  に漸近してくる。従って、ここでは  $dC_{Ai}/dt=0$  の定常

状態を考え(4)式で表わすことができる。ここから、溶媒 DMF 中への炭酸ガスの溶解濃度と圧力の関係より  $H$  を求め  $P_A$  をパラメータとすれば  $C_B$  と  $C_{Ai}$  の一つの関係が求まる。

$$\begin{aligned} dC_{Ai}/dt &= k_A(C_{A0} - C_{Ai})S - kC_{Ai}C_B \\ &= K_A(C_{A0} - C_{Ai}) - kC_{Ai}C_B \quad \dots\dots(2) \\ (k_A \cdot S &= K_A) \end{aligned}$$

$$C_{Ai} = 1/(K_A + kC_B) \{K_A C_{A0} + kC_{A0}C_B \exp[-(K_A + kC_B)t]\} \quad \dots\dots(3)$$

$$C_{Ai} = K_A \cdot C_{A0}/(K_A + kC_B) = C_{A0}/(1 + kC_B/K_A) = H \cdot P_A/(1 + k \cdot C_B/K_A) \quad \dots\dots(4)$$

(但し、 $H$ :ヘンリー定数、 $P_A$ :CO<sub>2</sub> 圧力)

②RfI の濃度変化は(5)式で表わせる。これと  $t=0$  のとき  $C_I=0$ ,  $t=t$  のとき  $C_I=C_I$  の境界条件で解くと(6)式が得られ  $C_I$  は  $t$  とともに  $\alpha/k_1$  に漸近するので  $C_I = \alpha/k_1$  なる定常状態を考える。次に、中間体Mの濃度変化について考えるとこれは(7)式で表わすことができる。定常状態を考え、 $dC_B/dt=0$  とすると(8)式が得られ、これはもう一つの  $C_B$  と  $C_{Ai}$  の関係を表わすものである。

$$dC_I/dt = \alpha - k_1 C_I \quad \dots\dots(5)$$

$$C_I = \alpha/k_1 \{1 - \exp(-k_1 t)\} \quad \dots\dots(6)$$

$$\begin{aligned} dC_B/dt &= k_1 C_I - (kC_{Ai} + k')C_B \\ &= \alpha - (kC_{Ai} + k')C_B \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{Ai} &= 1/k \cdot (\alpha/C_B - k') \\ &= 1/k \cdot \alpha/C_B - k'/k \quad \dots\dots(8) \end{aligned}$$

(4)及び(8)式を連立させて得られる解がその状態における  $C_{Ai}$  及び  $C_B$  と考えることができる。この関係を Fig. 7 に示す。Fig. 5 に示した  $\alpha$  を大きくした場合の収率低下は、Fig. 7 より次のように説明できる。(4)式

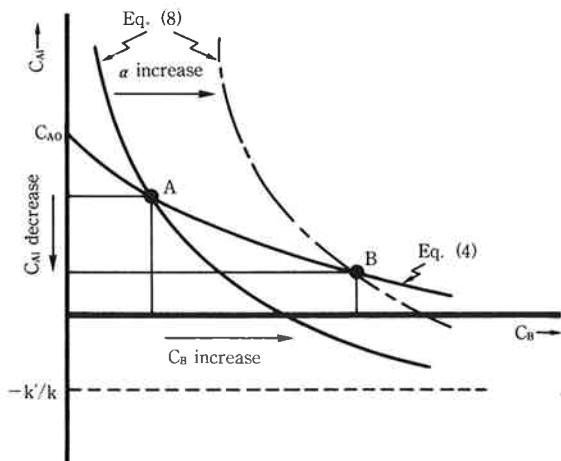


Fig. 7 Relation between CO<sub>2</sub> Concentration ( $C_{Ai}$ ) and  $C_B$ .

及び(8)式より得られる曲線の交点  $A$  はある定常状態における  $C_{Ai}$  及び  $C_B$  を示す。この状態から送入速度を増し、すなわち  $\alpha$  を大きくすることにより交点  $B$  へ移動する。その結果、炭酸ガス濃度は減少し、(1)式及び Fig. 2 で示すように収率は低下する。

さらに、(4)及び(8)式より  $C_{Ai}$  を求める式を誘導すると(9)式が得られる。

$$K_A C_{Ai}^2 + \{K_A(k'/k - H \cdot P_A) + \alpha\} C_{Ai} - H \cdot P_A \cdot K_A \cdot k'/k = 0 \quad \dots\dots(9)$$

Fig. 2 及び Table 2 に示す結果に基づき、 $K_A$ ,  $k'/k$ ,  $H$  を求め  $P_A$ ,  $\alpha$  をパラメータとした各値での  $C_{Ai}$  値と(1)式により収率を概算した。 $P_A$  として 2.5, 5, 10 kg/cm<sup>2</sup>G とした場合の結果を Fig. 5 中実線で示した。これによれば、反応圧を高めることによってさらに送入速度を大きくしても高収率を維持できると推定される。そこで、炭酸ガス圧を 10 kg/cm<sup>2</sup>G に増圧して反応した結果、5 kg/cm<sup>2</sup>G の反応圧下で収率低下が認められた送入速度でも高収率が達成できることが確認された。(Fig. 5 中●印で示す)。

以上の結果より、亜鉛-炭酸ガス法において高収率を達成するためには、炭酸ガス加圧下で反応を行う必要があり、その主要因は、系中の炭酸ガス濃度及びその溶解速度にあると結論される。

### 3. 各種含フッ素カルボン酸合成への適用

#### (1) ペルフルオロモノカルボン酸合成

ペンタフルオロエチルヨウ化物と四フッ化エチレンのテロメリ化反応より得られるペルフルオロアルキルヨウ化物 [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I, n=1, 2, 3, 4] は、炭素鎖が異なるもの単独で工業的に入手可能であり、これらを出発として得られるカルボン酸は、各炭素鎖毎に用途開発が行なわれている。前記した結果を基に亜鉛-炭酸ガス法を適用した結果を Table 3 に示す。いずれの場合に

Table 3 Synthesis of Perfluoro-monocarboxylic acids.

RfI	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Feed Speed (mmol/min)	Yield (%)
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	25	5	0.34	91
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I	25	5	0.34	94
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> I	15	8	1.8	95
C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> I*	35	8	0.36	82

Solv. DMF 80 ml, Each RfI 20 mmol, Zn 60 mmol, Total Reaction Time 5 hr.

\*; Solv. DMF/THF=9/1

も炭酸ガス加圧反応を採用することにより高収率化が達成できた。但し、 $C_{10}F_{21}I$  の場合には、反応の良溶媒である DMF への溶解度が小さい為、エーテル系溶媒 (THF 等) に溶解して加える必要があった。

また、工業的合成法の確立という見地から、さらに反応条件あるいは単離精製法等の詳細を検討したが、その結果は他稿<sup>8)</sup>を参照されたい。

## (2) ペルフルオロジカルボン酸合成

二官能性のペルフルオロアルキルジヨウ化物 [ $I(CF_2)_nI$ ,  $n=2, 3$ ] に対し本反応手法を適用した場合にも高収率で目的とするジカルボン酸が得られることを見出した。反応結果を Table 4 に示す。モノカルボン酸合成に比較し、この場合には反応温度による影響が顕著であり反応温度を低く、送入速度を小さくする必要があった。ペルフルオロアジピン酸 ( $HO_2C \cdot CF_2CF_2CF_2CF_2 \cdot CO_2H$ ) 合成における炭酸ガス濃度-温度と収率の関係を Fig. 8 に示す。(但し、 $5^\circ C$  では転化率80%のため選択率を示す)。主たる副反応生成物は RfI の場合と同様に4-ヒドロペルフルオロヘプタン酸 ( $HCF_2CF_2CF_2$

Table 4 Synthesis of Perfluoro-dicarboxylic acids.

I-Rf-I	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Feed Speed (mmol/min)	Yield (%)
$I(CF_2)_4I$	15	10	0.15	82
$I(CF_2)_6I$	15	10	0.15	81

IRfI 20 mmol, Zn 120 mmol, Solv. DMF 80 ml, Total Reaction Time 5 hr.

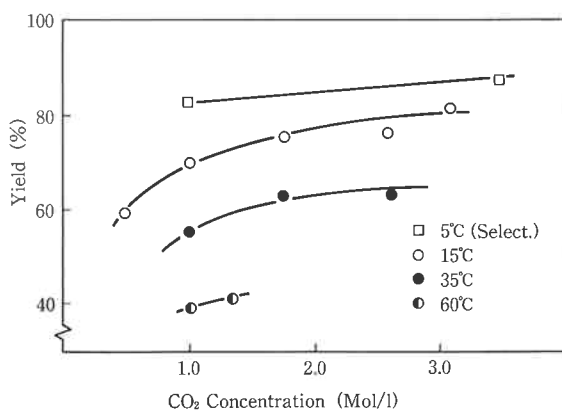


Fig. 8 Effect of CO<sub>2</sub> Concentration and Temperature in the case of Dicarboxylic acid synthesis.

$I(CF_2)_4I$  20 mmol, Zn 120 mmol, Solv. DMF 80 ml, Feed Speed 0.15 mmol/min, Total Reaction Time 4 hr.

$CF_2CO_2H$ ) であり、官能基当りの換算収率は約90%となることから、モノカルボン酸合成収率に相当すると考えられる。

尚、原料ジヨウ化物は四フッ化エチレンとヨウ素から合成することができる<sup>9)</sup>。また、得られたペルフルオロジカルボン酸は、ペルフルオロアルキル基の低屈折率特性を活かした光学用ポリマーとしての用途が期待されている。

## (3) α-トリフルオロメチルアクリル酸合成

α-トリフルオロメチルアクリル酸 (以下 TFMA と略す) は、制ガン剤等の医薬あるいはレジスト材等の電子材料など幅広い分野で応用される重要な含フッ素カルボン酸である。亜鉛-炭酸ガス法によりこの化合物を合成する場合に入手可能な原料として、2-ブromotriフルオロプロペン (以下 BTFP と略す) がある。しかし、BTFP は二重結合部位に置換されるべきハロゲンを有すること、またヨウ素ではなく臭素が脱離基となることから、上述した RfI の反応からは容易に類推できず、事実本手法による合成はほとんど報告されていない。BTFP を原料とし亜鉛-炭酸ガス法により高収率で TFMA を合成できれば既法合成例<sup>10)</sup>に比較しかなりのコスト低減化が図れると考え検討を開始した。

まず、ペルフルオロカルボン酸合成で得られた知見をもとに、同様の条件下で TFMA 合成を試みた。結果を Table 5 に示す。RfI との反応と比較し、原料の高転化率を得るために長時間を要し、選択率も低いものであった。

しかしながら、我々は亜鉛未と同様にこの炭酸ガス化反応が零価パラジウム錯体の当量反応において進行することを見出しており<sup>11)</sup>、その際に、ある種の無機塩を添加することによって収率を向上できるという知見を持っていた<sup>12)</sup>。そこで、この場合にも同種の塩を添加して反応を行なった結果、TFMA 収率を向上できることを見

Table 5 Carboxylation of Bromotrifluoropropene with Zn.

Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Reaction Time (hr)	TFMA (%)		
			Conversion (%)	Yield (%)	Selc. (%)
35	5	5	40	18	44
35	5	24	93	41	44
60	8	24	98	29	30

BTFP 40 mmol, Zn 120 mmol, Solv. DMF 80 ml, Feed Speed 4 mmol/min.

Table 6 Effect of Additives on the reaction of BTFP.

Additive	Conversion (%)	TFMA	
		Yield (%)	Selectivity (%)
LiCl	100	79	79
NaCl	100	71	71
NaBr	100	72	72
KI	100	74	74
KCl	100	67	67
Me <sub>4</sub> N·Br	100	70	70
CaCl <sub>2</sub>	100	38	38
ZnCl <sub>2</sub>	92	35	38
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	78	33	42

BTFP 40 mmol, Zn 120 mmol, Additive 60 mmol, Solv. DMF 80 ml, Feed Speed 4 mmol/min, Temp. 35°C, CO<sub>2</sub> Pressure 5 kg/cm<sup>2</sup>G, Total Reaction Time 24 hr.

Table 7 Carboxylation of BTFP with Zn in the presence of LiCl.

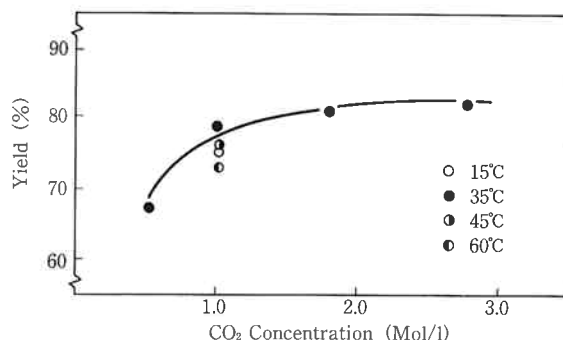
Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Time (hr)	TFMA		
			Conversion (%)	Yield (%)	Select. (%)
35	10.6	1	78	66	84
35	10.6	3	95	79	83
35	10.6	5	100	81	81
35*	10.6	5	99	80	81
15	3.1	5	97	75	77
35	5.0	5	100	79	79
45	6.2	5	100	76	76
60	8.0	5	100	73	73
35	15.0	5	100	82	82
35	2.0	5	97	67	69

BTFP 40 mmol, Zn 120 mmol, LiCl 60 mmol, Solv. DMF 80 ml, Feed Speed 4 mmol/min.

\*: Feed Speed 0.8 mmol/min.

出した。各種添加物による反応の転化率、選択率、収率への影響について調べた結果を Table 6 に示す。添加物はいずれも原料 BTFP に対して1.5当量使用した。副反応生成物はいずれの場合にも BTFP の還元体であるトリフルオロプロペンが認められた。

添加物としてアルカリ金属のハロゲン化物、特に反応溶媒 DMF に対して溶解度の高い塩化リチウムが最良の結果を与えたので、以下これを用いて反応時間、温度、炭酸ガス圧力、送入速度の反応収率に及ぼす影響につい

Fig. 9 Effect of CO<sub>2</sub> Concentration on the TFMA-Yield in the presence of LiCl.

て検討した。結果を Table 7 に示す。Table 5 に示す結果と比較し、塩化リチウムを添加することにより反応時間を短縮できることが判る。また、送入速度を遅くしても収率・添加率に影響なかった。温度・圧力による結果を溶媒中の炭酸ガス濃度と収率の関係から整理し Fig. 9 に示す。塩化リチウムを添加し原料がほとんど生成物に転化する場合には、RfI で得られた結果と同様の傾向、即ち高温度側で若干収率低下、炭酸ガス高濃度側で収率向上が認められた。尚、塩化リチウムは、反応時間5時間とした場合転化率100%を得るためには、1.5当量以上必要であった。

これらの結果より、塩化リチウムは、原料 BTFP と亜鉛との反応を促進する効果があると考えられる。前述した反応径路を想定すると BTFP の場合には、中間体 M の生成が律速となり、塩化リチウムはこれの生成速度増加に寄与すると考えられる。但し、選択率、収率が RfI のそれと比較し低いことから、中間体の生成と同時に副生物へ導かれる径路を考える必要があるかもしれない。添加物の作用効果の詳細については、これらの結果をふまえて現在解明中であるが、基本的には亜鉛-炭酸ガス法を BTFP に適用し、TFMA の高収率合成が達成できた。

#### 4. ま と め

含フッ素カルボン酸類の有用な合成手段として、亜鉛-炭酸ガス法を検討した結果、反応を炭酸ガスの加圧下に行うことにより高収率化が達成できることを見出した。反応溶媒中の炭酸ガス濃度が反応収率に影響を及ぼす主要因であること、高収率化のためには一定濃度以上の炭酸ガスが必要であり、反応を通じてこの濃度を保つためには炭酸ガス加圧反応が最も有効であることを実験及び速度論的考察から明らかにできた。

さらに、本手法は各種ペルフルオロモノカルボン酸、

ジカルボン酸合成に適用できることを見出した。また、塩化リチウム等の添加物を加える改良法により、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸を良好な収率で合成可能であり、二重結合部位に置換ハロゲンを持つ含フッ素化合物にも適用できることを見出した。

### 文 献

- 1) 例えば、石川延男；“フッ素化合物の合成と機能” CMC (1987), 里川孝臣；“機能性含ふっ素高分子”, 日刊工業新聞社 (1982)
- 2) 石川延男；“油化学”, 26, 613 (1977)
- 3) J. H. Simons; “Fluorine Chemistry” 1 Academic Press (1950)
- 4) 特開昭52-39608, 特公昭48-42852
- 5) 特開昭50-157324, 特開昭50-157315, 特開昭60-188345
- 6) 英国特許 926411 (1963), 米国特許 3862971
- 7) a) H. Blancou, P. Moreau and A. Commeyras; *Chem. Commun.* 885 (1976)  
b) 独公開特許 2848197 (1980)  
c) N. Ishikawa, M. Takahashi, T. Sato and T. Kitazume; *J. Fluorine Chem.*, 22, 585 (1983)
- 8) 特開昭61-271245, 特開昭62-153244, 特開昭62-158238
- 9) C. D. Bodford and K. Baum., *J. Org. Chem.*, 45, 347 (1980)
- 10) 特開昭58-154529
- 11) 特開昭62-10742
- 12) 特開昭63-48242



著 者  
氏名 高 橋 満  
Mitsuru TAKAHASHI  
入社 昭和57年4月1日  
所属 日本ハロン株式会社  
研究所  
主任研究員



著 者  
氏名 朱 山 秀 雄  
Hideo SHUYAMA  
入社 昭和52年4月16日  
所属 経営企画本部  
経営企画室  
副参事



著 者  
氏名 堤 幸 弘  
Yukihiko TSUTSUMI  
入社 昭和40年4月10日  
所属 研究本部  
化学研究所  
化学研究所長