

DAIKIN

ダイキンのフッ素試薬

Fluoro Organic Reagents Fluorinating Agents



2006

ダイキン化成製品販売株式会社

ご 挨拶

フッ素原子の持つ特異的物性・化学的特性を利用してより優れた活性・機能性を求めて、分子を修飾する方法論は、研究者にとってはすでに当然の発想となっております。

今世紀に入り、その傾向はますます増大し、半導体、エネルギー、情報、光学材料、バイオに到るまで、フッ素はその独特な性質ゆえに産業界に不可欠の元素となっております。

お陰様をもちまして、1991年発売開始以来フッ素化合物の専門メーカーとして、試薬からバルクまでを取り扱える国内唯一の会社として発展して参りました。これを機会に本年度版からは、含フッ素試薬と中間体をそれぞれ別カタログとして編集いたしました。試薬のカタログとしては収載化合物数は縮小致しましたが、本カタログ記載以外の化合物につきましても皆様のご要望に対応させていただきたいと考えておりますので、是非お声をかけて頂きたいと存じます。

今後も、皆様のご要望にお応えし、技術とサービスの向上に努めて参りますので、倍旧のご愛顧の程お願い申し上げます。

このカタログに掲載している化合物は、殆ど試験研究用に供されるものです。それ以外の目的でご使用の場合には少量でも法規制上の問題があることがございますので、予め弊社にご相談下さるようお願い申し上げます。

化合物の危険性については、判明している限り記載致しておりますが、記入されていないものが無害あるいは安全であることを意味するものではございません。従ってその取扱い、保管に際しましては以下の注意事項を厳守されるようお願い申し上げます。

取扱い方法

1. 必ず局所排気装置のある場所で取扱い、蒸気を吸わないように注意して下さい。
2. 保護めがね、保護手袋、防毒マスクを着用して下さい。
3. 容器から出し入れする時は、こぼれないようにして下さい。
4. 皮膚につけたり飲み込んだりしないで下さい。
5. 周囲に火気のない場所で使用して下さい。
6. 取扱い後は顔や手を良く洗って下さい。

応急処置

1. 眼に入った場合は直ちに大量の清浄な水で洗い流し、医師の手当を受けて下さい。
2. 蒸気を吸入した場合は直ちに新鮮な空気の所に移動し、医師の手当を受けて下さい。
3. 皮膚に不着した場合は、直ちに多量の水と石鹼で洗い落とし、異常があれば、医師の診察を受けて下さい。

お引合い、ご注文の際には必ずコード番号、化学名（あるいは構造式）記入されて、ファクシミリでご連絡下さい。

ダイキン化成品販売株式会社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5丁目5番15号
TEL 06-6838-3511
FAX 06-6390-3740

カタログのご利用について

〈凡 例〉

コード番号	英語名 示性式	屈折率 ただし、温度指定のないもの（例 n）は20℃における計算値を示す。（計算法 P.29～P.31）	価格
A-1210	1H, 1H-pentafluoropropanol (99% min.) CF₃CF₂CH₂OH C ₃ H ₃ F ₅ O MW : 150.04 b.p.: 81~83℃ d ²⁰ : 1.505 CAS No. 422-05-9	n ²⁰ : 1.289 LD ₅₀ 1000mg/kg mouse(o) *: 2-3364	25g ¥6,000. 100g ¥19,200.

分子式
 分子量
 沸点
 CAS番号
 比重
 化審法登録番号
 毒性
 (o) : oral (経口)
 (p) : intraperitoneal (腹腔内)
 (v) : intravenous (静脈内)

ただし、温度指定のないもの（例 d）は20℃における計算値を示す。（計算法 P.29～P.31）

参考：劇毒区分の基準

分類	経口毒性LD50
毒物	30mg/kg以下
劇物	30~300mg/kg
普通物	300mg/kg以上

- 数値は、保証値ではありませんので、その旨ご承知おき下さい。
- 純度は、特記したもの以外は95%以上です。
- 表示している価格は、次回のカタログ改定まで有効といたします。
- 包装単位は25g、100gで、品種によっては500g以上もご用意できます。この場合は価格は別途お見積いたします。
- このカタログに記載されていない化合物をお求めの場合には、ご相談下さい。
- 冷却輸送の場合には、英文化学名の右に❄が記入されていますので、受渡し、保存には十分ご注意下さい。
- 圧力容器を必要とする場合には英文化学名の右に☞が記入されておりますので、別途専用容器をご購入下さい。
- ❄☞が併記されている場合は、いずれかをご指示下さい。

CONTENTS

ALCOHOLS	6
EPOXIDES	8
OLEFINS	10
IODIDES	11
METHACRYLATES	13
ACRYLATES	15
ETHERS	17
OTHERS	18
MEC試薬	19
MEC試薬の特徴と応用例	21
含フッ素化合物の特性	27









ALCOHOLS

A-1110	1H, 1H-trifluoroethanol CF₃CH₂OH C ₂ H ₃ F ₃ O MW : 100.03 b.p.: 74~75°C d ²⁰ : 1.392 flammable CAS No. 75-89-8	m.p.: -44°C n ²⁰ : 1.290 LD ₅₀ 240mg/kg rat(o) *: 9-905	25g ¥4,200. 100g ¥7,500.
A-1210	1H, 1H-pentafluoropropanol (99% min.) CF₃CF₂CH₂OH C ₃ H ₃ F ₅ O MW : 150.04 b.p.: 81~83°C d ²⁰ : 1.505 CAS No. 422-05-9	n ²⁰ : 1.289 LD ₅₀ 1000mg/kg mouse(o) *: 2-3364	25g ¥6,000. 100g ¥19,200.
A-1420	2-(perfluorobutyl)ethanol F(CF₂)₄CH₂CH₂OH C ₆ H ₅ F ₉ O MW : 264.08 b.p.: 140~143°C d ²⁰ : 1.590 flammable CAS No. 2043-47-2	n ²⁰ : 1.319 *: 2-2402	25g ¥19,200. 100g ¥61,200.
A-1430	3-(perfluorobutyl)propanol F(CF₂)₄CH₂CH₂CH₂OH C ₇ H ₇ F ₉ O MW : 278.11 b.p.: 73~75°C/22mmHg flammable CAS No. 83310-97-8		25g ¥43,800. 100g ¥140,000.
A-1620	2-(perfluorohexyl)ethanol F(CF₂)₆CH₂CH₂OH C ₈ H ₅ F ₁₃ O MW : 364.10 b.p.: 75~80°C/14mmHg d ²⁰ : 1.678 CAS No. 647-42-7	n ²⁰ : 1.313 *: 2-2402	25g ¥11,000. 100g ¥35,200.
A-1630	3-(perfluorohexyl)propanol F(CF₂)₆(CH₂)₃OH C ₉ H ₇ F ₁₃ O MW : 378.12 b.p.: 80°C/10mmHg d : 1.629 flammable CAS No. 80806-68-4	n: 1.329	25g ¥43,800. 100g ¥140,000.
A-1820	2-(perfluorooctyl)ethanol F(CF₂)₈CH₂CH₂OH C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O MW : 464.11 b.p.: 95~105°C/15mmHg CAS No. 678-39-7	m.p.: 42~44°C n ⁵⁰ : 1.309 LD ₅₀ 2000mg/kg rat(o) *: 2-2402	25g ¥6,000. 100g ¥19,200.
A-1830	3-(perfluorooctyl)propanol F(CF₂)₈(CH₂)₃OH C ₁₁ H ₇ F ₁₇ O MW : 478.14 b.p.: 106~108°C/10mmHg CAS No. 1651-41-8		25g ¥37,600. 100g ¥120,000.
A-2020	2-(perfluorodecyl)ethanol F(CF₂)₁₀CH₂CH₂OH C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O MW : 564.12 b.p.: 111~112°C/10mmHg d ⁹⁰ : 1.710 CAS No. 865-86-1	m.p.: 92~93°C *: 2-2402	25g ¥26,600. 100g ¥85,400.

ALCOHOLS

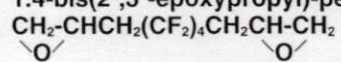
A-5210	1H, 1H, 3H-tetrafluoropropanol (98% min.) $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4\text{O}$ MW : 132.05 b.p.: 109~110°C m.p.: < -70°C d^{20} : 1.485 n^{20} : 1.321 flammable LD_{50} 3400mg/kg rat(o) CAS No. 76-37-9 *: 2-284	25g ¥4,800. 100g ¥8,600.
A-5410	1H, 1H, 5H-octafluoropentanol (98% min.) $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8\text{O}$ MW : 232.07 b.p.: 140~141°C m.p.: < -50°C d^{20} : 1.665 n^{20} : 1.320 flammable LD_{50} 2250mg/kg rat(o) CAS No. 355-80-6 *: 2-285	25g ¥4,800. 100g ¥8,600.
A-5610	1H, 1H, 7H-dodecafluoroheptanol (90% min.) $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_{12}\text{O}$ MW : 332.08 b.p.: 169~170°C m.p.: -20°C d^{20} : 1.762 n^{20} : 1.318 LD_{50} > 5000mg/kg rat(o) CAS No. 355-99-9 *: 2-273	25g ¥4,800. 100g ¥8,600.
A-5810	1H, 1H, 9H-hexadecafluorononanol (90% min.) $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_{16}\text{O}$ MW : 432.09 b.p.: 155~156°C/200mmHg m.p.: 60~65°C LD_{50} 4400mg/kg rat(o) CAS No. 376-18-1 *: 2-286	25g ¥5,800. 100g ¥10,900.
A-7210	2H-hexafluoro-2-propanol $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6\text{O}$ MW : 168.04 b.p.: 58.6°C m.p.: -3.3°C d^{20} : 1.604 n^{20} : 1.277 corrosive LD_{50} 600mg/kg mouse(o) CAS No. 920-66-1 *: 2-291	25g ¥9,500. 100g ¥30,500.
A-7310	1H, 1H, 3H-hexafluorobutanol $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$ MW : 182.06 b.p.: 108~113°C n^{20} : 1.312 d^{20} : 1.564 flammable CAS No. 382-31-0	25g ¥10,100. 100g ¥32,200.
A-7412	2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexane-1,6-diol $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_8\text{O}_2$ MW : 262.1 b.p.: 100°C/3mmHg m.p.: 68°C CAS No. 355-74-8	25g ¥42,300. 100g ¥135,200.
A-7612	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1,8-octanediol $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_{12}\text{O}_2$ MW : 362.12 m.p.: 80~83°C CAS No. 90177-96-1	25g ¥63,400. 100g ¥202,900.

EPOXIDES

E-1430	<p>3-perfluorobutyl-1,2-epoxypropane $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_9\text{O}$ MW : 276.09 b.p.: 52°C/41mmHg d^{20} : 1.545 n: 1.318 flammable CAS No. 81190-28-5</p>	25g ¥23,800. 100g ¥76,000.
E-1630	<p>3-perfluorohexyl-1,2-epoxypropane $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_{13}\text{O}$ MW : 376.11 b.p.: 80°C/41mmHg d^{20} : 1.645 n: 1.319 flammable CAS No. 38565-52-5</p>	25g ¥23,800. 100g ¥76,000.
E-1830	<p>3-perfluorooctyl-1,2-epoxypropane $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_{17}\text{O}$ MW : 476.12 b.p.: 87°C/19mmHg d : 1.712 n: 1.319 flammable CAS No. 38565-53-6</p>	25g ¥16,200. 100g ¥52,600.
E-2030	<p>3-perfluorodecyl-1,2-epoxypropane $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{21}\text{O}$ MW : 576.14 d : 1.758 m.p.: (solid) n: 1.319 CAS No. 38565-54-7</p>	25g ¥30,200. 100g ¥97,200.
E-5244	<p>3-(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)-1,2-epoxypropane $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_4\text{O}_2$ MW : 188.11 b.p.: 50~52°C/4mmHg d : 1.331 n: 1.365 flammable CAS No. 19932-26-4</p>	25g ¥10,600. 100g ¥34,400.
E-5444	<p>3-(1H,1H,5H-octafluoropentyloxy)-1,2-epoxypropane $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_8\text{O}_2$ MW : 288.12 b.p.: 75~79°C/4mmHg d : 1.509 n: 1.353 flammable CAS No. 19932-27-5</p>	25g ¥10,600. 100g ¥34,400.
E-5644	<p>3-(1H,1H,7H-dodecafluoroheptyloxy)-1,2-epoxypropane $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{O}_2$ MW : 388.14 b.p.: 97~98°C/4mmHg d^{20} : 1.614 n: 1.346 flammable CAS No. 799-34-8</p>	25g ¥18,000. 100g ¥57,400.
E-5844	<p>3-(1H,1H,9H-hexadecafluorononyloxy)-1,2-epoxypropane $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_{16}\text{O}_2$ MW : 488.15 b.p.: 120~122°C/5mmHg d : 1.682 n: 1.342 flammable CAS No. 125370-60-7</p>	25g ¥18,400. 100g ¥59,000.

E-7432

1,4-bis(2',3'-epoxypropyl)-perfluoro-n-butane



$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{O}_2$ MW : 314.17
b.p.: 90°C/1.5mmHg

25g ¥80,000.
100g ¥256,000.

CAS No. 791-22-0

OLEFINS

F-1420	(perfluorobutyl)ethylene F(CF₂)₄CH=CH₂ C ₆ H ₃ F ₉ MW : 246.07 b.p.: 58°C d ²⁰ : 1.451 flammable irritant CAS No. 19430-93-4	n: 1.289	25g ¥10,300. 100g ¥33,200.
F-1620	(perfluorohexyl)ethylene F(CF₂)₆CH=CH₂ C ₈ H ₅ F ₁₃ MW : 346.09 b.p.: 106°C d ²⁰ : 1.560 flammable CAS No. 25291-17-2	n: 1.296	25g ¥18,500. 100g ¥59,600.
F-1820	(perfluorooctyl)ethylene F(CF₂)₈CH=CH₂ C ₁₀ H ₇ F ₁₇ MW : 446.10 b.p.: 145~150°C d ²⁰ : 1.650 flammable CAS No. 21652-58-4	n ²⁰ : 1.303 *: 2-3594	25g ¥18,500. 100g ¥59,600.
F-2020	(perfluorodecyl)ethylene F(CF₂)₁₀CH=CH₂ C ₁₂ H ₉ F ₂₁ MW : 546.12 b.p.: 71~72°C/14mmHg d ²⁵ : 1.710 CAS No. 30389-25-4	m.p.: (solid) n: 1.303	25g ¥27,800. 100g ¥89,400.

IODIDES

I-1200	<p>perfluoroethyl iodide ☉ ☼ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ MW : 245.92 b.p.: 12~13°C</p>	<p>m.p.: -92°C n⁰: 1.339</p>	<p>25g~100g ¥76,900. (ボンベ代込み)</p>
I-1400	<p>perfluorobutyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ MW : 345.93 b.p.: 66~68°C d²⁰ : 2.010</p>	<p>n²⁰: 1.328</p>	<p>25g ¥6,900. 100g ¥22,100.</p>
I-1420	<p>2-(perfluorobutyl)ethyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_9\text{I}$ MW : 373.98 b.p.: 138~140°C d²⁰ : 1.940</p>	<p>m.p.: -25°C n : 1.374</p>	<p>25g ¥8,000. 100g ¥26,300.</p>
I-1600	<p>perfluorohexyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ MW : 445.94 b.p.: 114~120°C d : 2.009</p>	<p>n²⁰: 1.328</p>	<p>25g ¥8,400. 100g ¥27,000.</p>
I-1620	<p>2-(perfluorohexyl)ethyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{I}$ MW : 474.00 b.p.: 180°C d²⁵ : 1.910</p>	<p>m.p.: 20.5°C n²⁰: 1.360</p>	<p>25g ¥14,600. 100g ¥47,600.</p>
I-1800	<p>perfluorooctyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{I}$ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ MW : 545.96 b.p.: 160~161°C d²⁵ : 2.040</p>	<p>m.p.: 25°C n²⁵: 1.324 LD₅₀ 7500mg/kg mouse(v)</p>	<p>25g ¥6,300. 100g ¥20,300.</p>
I-1820	<p>2-(perfluorooctyl)ethyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}\text{I}$ MW : 574.01 b.p.: 92~96°C/12mmHg d⁶⁰ : 1.880</p>	<p>m.p.: 55~57°C n⁶⁰: 1.339</p>	<p>25g ¥8,000. 100g ¥26,300.</p>
I-2000	<p>perfluorodecyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{I}$ $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ MW : 645.97 b.p.: 195~200°C d⁷⁰ : 1.940</p>	<p>m.p.: 65~67°C</p>	<p>25g ¥12,900. 100g ¥41,600.</p>
I-2020	<p>2-(perfluorodecyl)ethyl iodide $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{21}\text{I}$ MW : 674.03 b.p.: 108°C/10mmHg d⁹⁰ : 1.820</p>	<p>m.p.: 82~83°C n⁹⁰: 1.324</p>	<p>25g ¥19,600. 100g ¥63,600.</p>

<p>I-3200</p>	<p>heptafluoro-2-iodopropane (GHS 09) (GHS 05) $(CF_3)_2CFI$ C_3F_7I MW : 295.92 b.p.: 39°C d^{20} : 2.099 irritant CAS No. 677-69-0</p>	<p>25g ¥6,300. 100g ¥20,300. (ボンベ代含まず)</p> <p>m.p.: -56°C n^{20}: 1.328 LD₅₀ 7300ppm/10H mouse(o)</p>
<p>I-5210</p>	<p>1H, 1H, 3H-tetrafluoropropyl iodide $CHF_2CF_2CH_2I$ $C_3H_3F_4I$ MW : 241.95 b.p.: 95~97°C d^{20} : 2.036 CAS No. 679-87-8</p>	<p>25g ¥21,800. 100g ¥70,000.</p> <p>n: 1.412</p>
<p>I-5410</p>	<p>1H, 1H, 5H-octafluoropentyl iodide $H(CF_2)_4CH_2I$ $C_5H_3F_8I$ MW : 341.97 b.p.: 136~137°C d : 2.037 CAS No. 678-74-0</p>	<p>25g ¥21,800. 100g ¥70,000.</p> <p>n: 1.384</p>
<p>I-5610</p>	<p>1H, 1H, 7H-dodecafluoroheptyl iodide $H(CF_2)_6CH_2I$ $C_7H_3F_{12}I$ MW : 441.98 b.p.: 78~79°C/20mmHg d^{20} : 2.044 CAS No. 376-32-9</p>	<p>25g ¥21,800. 100g ¥70,000.</p> <p>n^{20}: 1.364</p>

METHACRYLATES^{注)}

M-1110	2,2,2-trifluororthyl methacrylate $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$ MW : 168.10 b.p.: 30°C/40mmHg d^{20} : 1.181 n: 1.359 flammable, irritant CAS No. 352-87-4 * : 2-1031	25g ¥5,200. 100g ¥17,000.
M-1210	2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_5\text{O}_2$ MW : 218.11 b.p.: 55°C/100mmHg d : 1.277 n: 1.345 flammable CAS No. 45115-53-5	25g ¥12,500. 100g ¥40,100.
M-1420	2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_2$ MW : 332.15 b.p.: 60~62°C/5mmHg d : 1.402 n^{20} : 1.353 flammable CAS No. 1799-84-4	25g ¥19,100. 100g ¥60,900.
M-1433	3-(perfluorobutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{O}_3$ MW : 362.18 b.p.: 73~75°C/0.8mmHg flammable CAS No. 36915-03-4	25g ¥35,600. 100g ¥114,000.
M-1620	2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_{13}\text{O}_2$ MW : 432.17 b.p.: 92°C/8mmHg d^{25} : 1.496 n: 1.344 CAS No. 2144-53-8	25g ¥19,100. 100g ¥60,900.
M-1633	3-perfluorohexyl-2-hydroxypropyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (isomeric mixture) † $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_{13}\text{O}_3$ MW : 462.21 b.p.: 96~98°C/0.3~0.7mmHg CAS No. 86994-47-0	25g ¥33,200. 100g ¥106,000.
M-1820	2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_{17}\text{O}_2$ MW : 532.18 b.p.: 60~70°C/0.1mmHg m.p.: 0°C d : 1.583 n^{25} : 1.341 CAS No. 1996-88-9 * : 2-3483	25g ¥14,400. 100g ¥47,000.
M-1833	3-perfluorooctyl-2-hydroxypropyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (isomeric mixture) † $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}_3$ MW : 562.22 b.p.: 109~111°C/0.6mmHg CAS No. 93706-76-4	25g ¥26,000. 100g ¥83,200.
M-2020	2-(perfluorodecyl)ethyl methacrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_{21}\text{O}_2$ MW : 632.19 b.p.: 95~100°C/0.1mmHg m.p.: 45~50°C CAS No. 2144-54-9	25g ¥36,000. 100g ¥115,400.

注) 14ページ参照

† (isomeric mixture) $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-mAc}$. ca. 80~85%
 $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-mAc}$. ca. 20~15%

METHACRYLATES^{注)}

M-5210	1H, 1H, 3H-tetrafluoropropyl methacrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_4\text{O}_2$ MW : 200.12 b.p.: 70°C/50mmHg d^{25} : 1.254 n^{20} : 1.373 flammable CAS No. 45102-52-1 * : 2-1031	25g ¥6,600. 100g ¥21,500.
M-5410	1H, 1H, 5H-octafluoropentyl methacrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_8\text{O}_2$ MW : 300.14 b.p.: 88°C/40mmHg d^{20} : 1.432 n^{20} : 1.358 flammable CAS No. 355-93-1	25g ¥9,200. 100g ¥29,200.
M-5610	1H, 1H, 7H-dodecafluoroheptyl methacrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{O}_2$ MW : 400.15 b.p.: 112°C/40mmHg d^{20} : 1.536 n^{20} : 1.348 flammable CAS No. 2261-99-6	25g ¥16,200. 100g ¥52,000.
M-5810	1H, 1H, 9H-hexadecafluorononyl methacrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_{16}\text{O}_2$ MW : 500.16 d : 1.618 n^{20} : 1.342 CAS No. 1841-46-9	25g ¥22,600. 100g ¥72,000.
M-7210	1H-1-(trifluoromethyl)trifluororthyl methacrylate $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2$ MW : 236.10 b.p.: 99°C d : 1.373 n : 1.345 flammable CAS No. 3063-94-3 * : 2-1031	25g ¥12,900. 100g ¥41,400.
M-7310	1H, 1H, 3H-hexafluorobutyl methacrylate $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_2$ MW : 250.13 b.p.: 73~74°C/40mmHg d^{20} : 1.352 n^{20} : 1.356 flammable CAS No. 36405-47-7	25g ¥24,400. 100g ¥78,000.

注) 重合禁止剤 (4-*t*-ブチルカテコール) 0.01% を含有します。

重合禁止剤の除去方法:

- ・同量程度の1%炭酸ソーダ水溶液で室温2回洗浄して下さい。
- ・固体のものはクロロホルム等に溶解し同様に洗浄して下さい。
- ・重合の恐れがありますので温度を上げないように注意して下さい。

† (isomeric mixture) | $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-mAc}$. ca. 80~85%
 $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-mAc}$. ca. 20~15%

ACRYLATES^{注)}

R-1110	2,2,2-trifluoroethyl acrylate $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2$ MW : 154.08 b.p.: 91~93°C $d^{25} : 1.216$ $n^{25} : 1.348$ flammable, irritant CAS No. 407-47-6	25g ¥7,800. 100g ¥25,500.
R-1210	2,2,3,3,3-pentafluoropropyl acrylate $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_2$ MW : 204.08 b.p.: 50°C/100mmHg $d^{20} : 1.320$ $n^{20} : 1.336$ flammable CAS No. 356-86-5	25g ¥12,500. 100g ¥40,100.
R-1420	2-(perfluorobutyl)ethyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_9\text{O}_2$ MW : 318.13 $d : 1.440$ $n^{20} : 1.340$ flammable CAS No. 117374-41-1	25g ¥19,100. 100g ¥60,900.
R-1433	3-perfluorobutyl-2-hydroxypropyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (isomeric mixture) † $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_3$ MW : 348.15 b.p.: 89~90°C/3mmHg $d : 1.442$ $n : 1.353$ flammable CAS No. 98573-25-2	25g ¥35,600. 100g ¥114,000.
R-1620	2-(perfluorohexyl)ethyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_{13}\text{O}_2$ MW : 418.14 $d^{25} : 1.554$ $n : 1.336$ flammable CAS No. 17527-29-6	25g ¥19,100. 100g ¥60,900.
R-1633	3-perfluorohexyl-2-hydroxypropyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (isomeric mixture) † $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_{13}\text{O}_3$ MW : 448.16 $d : 1.540$ $n : 1.374$ CAS No. 127377-12-2	25g ¥33,200. 100g ¥106,000.
R-1820	2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_{17}\text{O}_2$ MW : 518.15 b.p.: 90°C/4mmHg $m.p. : -3^\circ\text{C}$ $d^{20} : 1.643$ $n : 1.334$ CAS No. 27905-45-9	25g ¥14,400. 100g ¥47,000.
R-1833	3-perfluorooctyl-2-hydroxypropyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (isomeric mixture) † $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_{17}\text{O}_3$ MW : 548.17 $m.p. : (\text{solid})$ CAS No. 76962-34-0	25g ¥26,000. 100g ¥83,200.
R-2020	2-(perfluorodecyl)ethyl acrylate $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_{21}\text{O}_2$ MW : 618.17 b.p.: 122°C/4mmHg $m.p. : (\text{solid})$ CAS No. 17741-60-5	25g ¥36,000. 100g ¥115,400.

注) 16ページ参照

† (isomeric mixture) | Rf- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -Acr. ca. 85%
 Rf- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$ -Acr. ca. 15%

ACRYLATES^{注)}

R-5210	1H, 1H, 3H-tetrafluoropropyl acrylate $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_2$ MW : 186.09 b.p.: 78°C/100mmHg d^{20} : 1.309 n^{20} : 1.363 flammable CAS No. 7383-71-3	25g ¥8,800. 100g ¥28,600.
R-5410	1H, 1H, 5H-octafluoropentyl acrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_8\text{O}_2$ MW : 286.11 b.p.: 80°C/40mmHg d^{25} : 1.481 n^{25} : 1.346 flammable CAS No. 376-84-1	25g ¥9,200. 100g ¥29,200.
R-5610	1H, 1H, 7H-dodecafluoroheptyl acrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{O}_2$ MW : 386.12 b.p.: 78~79°C/6mmHg d^{20} : 1.581 n^{20} : 1.341 flammable CAS No. 2993-85-3	25g ¥16,200. 100g ¥52,000.
R-5810	1H, 1H, 9H-hexadecafluorononyl acrylate $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_{16}\text{O}_2$ MW : 486.14 d^{25} : 1.646 n^{25} : 1.337 CAS No. 4180-26-1	25g ¥22,600. 100g ¥72,000.
R-7210	1H-1-(trifluoromethyl) trifluoroethyl acrylate $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_2$ MW : 222.07 b.p.: 88~89°C d : 1.432 n : 1.331 flammable CAS No. 2160-89-6	25g ¥12,900. 100g ¥41,400.
R-7310	1H, 1H, 3H-hexafluorobutyl acrylate $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2$ MW : 236.10 d : 1.376 n : 1.346 flammable CAS No. 54052-90-3	25g ¥24,400. 100g ¥78,000.

注) 重合禁止剤 (4-*t*-ブチルカテコール) 0.01%を含有します。

重合禁止剤の除去方法:

- ・同量程度の1%炭酸ソーダ水溶液で室温2回洗浄して下さい。
- ・固体のものはクロロホルム等に溶解し同様に洗浄して下さい。
- ・重合の恐れがありますので温度を上げないように注意して下さい。

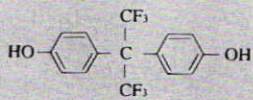
† (isomeric mixture) { $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-Acr. ca. 85\%}$
 $\text{Rf-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-Acr. ca. 15\%}$

ETHERS

T-1111	2,2,2-trifluoroethyl methyl ether $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{O}$ MW : 114.06 b.p.: 30°C	25g ¥16,600. 100g ¥52,900.
	flammable CAS No. 460-43-5	
T-1211	2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methyl ether $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_5\text{O}$ MW : 164.07 b.p.: 46°C d : 1.269 n: 1.285 flammable CAS No. 378-16-5	25g ¥16,700. 100g ¥53,500.
T-1216	2,2,3,3,3-pentafluoropropyl-1,1,2-tetrafluoroethyl ether $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_9\text{O}$ MW : 250.06 b.p.: 68°C d : 1.567 n: 1.283 CAS No. 50807-74-4	25g ¥17,400. 100g ¥55,900.
T-5201	1,1,2-tetrafluoroethyl methyl ether $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4\text{O}$ MW : 132.05 b.p.: 36~37°C m.p.: -107°C d ²⁰ : 1.294 n: 1.284 flammable CAS No. 425-88-7	25g ¥11,600. 100g ¥36,800.
T-5202	1,1,2-tetrafluoroethyl ethyl ether $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_4\text{O}$ MW : 146.08 b.p.: 57.5°C d ²⁵ : 1.198 n ²⁵ : 1.294 flammable CAS No. 512-51-6	25g ¥10,500. 100g ¥33,800.
T-5206	1,1,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_7\text{O}$ MW : 200.05 b.p.: 50°C d ²⁰ : 1.487 n: 1.276 CAS No. 406-78-0	25g ¥19,700. 100g ¥62,600.
T-5216	1,1,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8\text{O}$ MW : 232.07 b.p.: 92°C d ²⁰ : 1.533 CAS No. 16627-68-2	25g ¥19,700. 100g ¥62,600.
T-7301	hexafluoroisopropyl methyl ether $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$ MW : 182.06 b.p.: 50°C d : 1.390 n ²⁰ : 1.284 flammable CAS No. 13171-18-1	25g ¥30,000. 100g ¥95,800.

OTHERS

YZ0001



2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (Bis AF)

$C_{15}H_{10}F_6O_2$ MW : 336.22

m.p.: 161~162°C

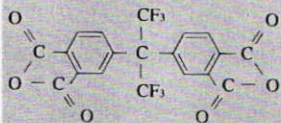
25g ¥4,200.
100g ¥13,500.

toxic

CAS No. 1478-61-1

*: 4-1335

YZ0002



2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropropane (6FDA)

$C_{19}H_6F_6O_6$ MW : 444.21

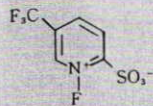
m.p.: 248°C

25g ¥21,600.
100g ¥69,400.

CAS No. 1107-00-2

MEC試薬

MEC-03



N-fluoro-5-(trifluoromethyl)pyridinium-2-sulfonate

$C_6H_5F_4NO_3S$ MW : 245.15

b.p.: 30°C

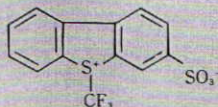
m.p.: 190~220°C (with decomp)

1g ¥27,700.

5g ¥92,300.

CAS No. 147541-08-0

MEC-21



S-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium-3-sulfonate

$C_{13}H_7F_3S_2 \cdot C_2H_6O$ MW : 378.38

m.p.: 142~147°C (with decomp)

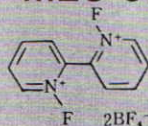
1g ¥23,100.

5g ¥73,800.

CAS No. 160656-62-2

結晶は一分子のエタノール付加体

MEC-31



N,N'-difluoro-2,2'-bipyridinium bis(tetrafluoroborate)

$C_{10}H_8F_{10}N_2B_2$ MW : 367.79

m.p.: 166~168°C (with decomp)

5g ¥15,000.

25g ¥45,500.

MEC-81

$CF_3CHF_2N(C_2H_5)_2$
(主成分)

1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-diethylamino-propan

$C_7H_{11}F_6N$ MW : 223.16

b.p.: 56°C/58mmHg

25g ¥9,700.

100g ¥30,800.

CAS No. 309-88-6

MEC-82

$(CH_3CH_2)_3N \cdot 3HF$

triethylamine trishydrofluoride

$C_6H_{18}F_3N$ MW : 161.21

d : 0.989

corrosive

CAS No. 73602-61-6

25g ¥15,400.

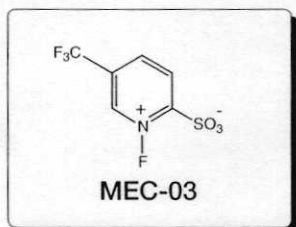
100g ¥33,800.

MEC試薬の特徴と応用例

1. 求電子フッ素化剤

求電子フッ素化剤として、MEC-03、MEC-31の特徴と反応例を御紹介いたします。

1-1. MEC-03



化学名：N-Fluoro-5-(trifluoromethyl)pyridinium-2-sulfonate

化学式：C₆H₅F₄NO₃S 分子量：245.15

外 観：白色結晶

融 点：190—220℃（分解を伴う）

溶解度：CH₃CN 6mg/ml (25℃)

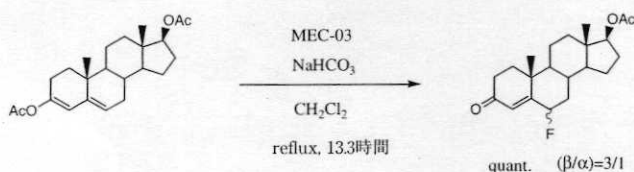
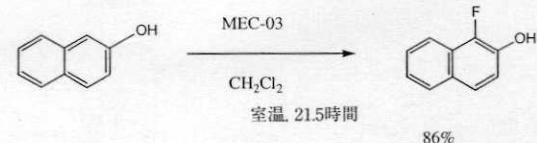
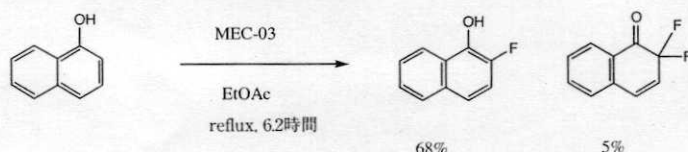
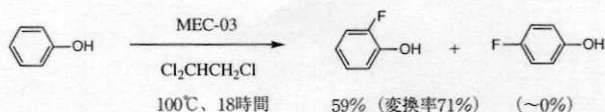
有効フッ素含量：77.5g/kg

CAS No.：147541-08-0

特 徴

○位置及び立体選択性に優れた求電子的なフッ素化剤。

特にフェノール類のオルト位選択的なフッ素化が可能です。



○取り扱い易く、ガラス容器で反応が可能です。

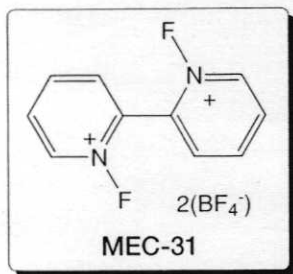
○反応後の分離が容易です。副生するスルホン酸は水洗等で容易に取り除くことができます。

○トリフルオロメタンスルホン酸の添加により、反応性が高まります。

○基質または生成物が酸に弱い場合は、NaHCO₃ (1等量) を共存させる事で分解が抑えられます。

本フッ素化剤は、塩化メチレンやジクロロエタン等にはほとんど溶解しませんがフッ素化剤の活性度を低下させることなく、選択性の高いフッ素化ができます。また、アセトニトリル等のニトリル系溶媒には比較的よく溶解するため短時間で反応が完結します。

1-2. MEC-31 (バルク対応可能)



化学名：N,N'-Difluoro-2,2'-bipyridinium Bis(tetrafluoroborate)

化学式：C₁₀H₈F₁₀N₂B₂

分子量：367.79

外 観：白色結晶

融 点：166~168°C (分解を伴う)

溶解度：CH₃CN 4.7mg/ml (25°C)

有効フッ素含量：103g/kg

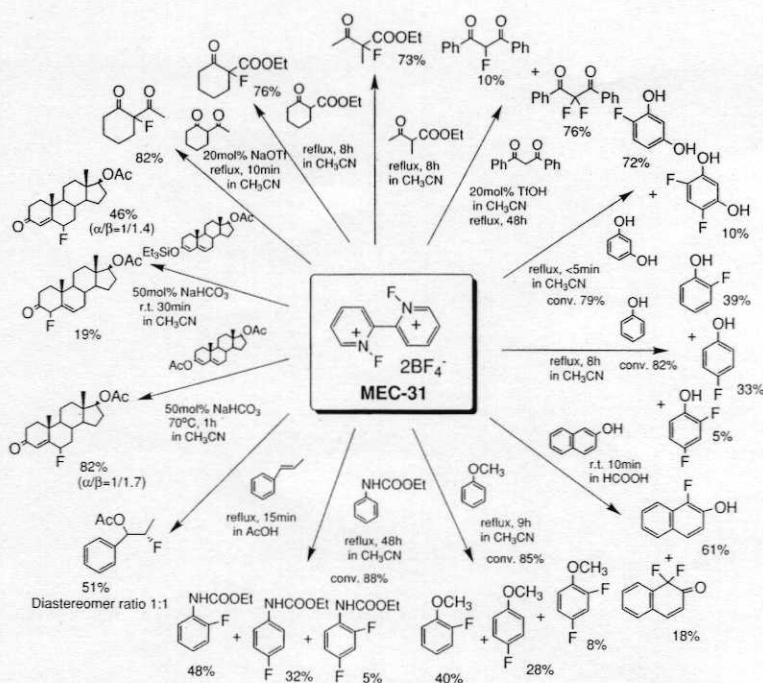
CAS NO.：178439-26-4

特 徴

- 自己反応性、爆発性のない室温で安定な結晶です。吸湿性もありませんので取り扱い易く、ガラス容器を用いる通常の合成実験に使用できます。
- 副生する2,2'-ビピリジルのHBF₄塩は希塩酸水による洗浄で取り除くことができ、反応後の分離が容易です。
- 触媒量のトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムを加えると、塩交換によりMEC-31の有機溶媒への溶解度が上がり、反応時間が短縮する場合があります。

反応溶媒としては、アセトニトリルが最も適しています。γ-ブチロラクトンやギ酸も使用可能です。塩化メチレンやジクロロエタンには、ほとんど溶解しませんが、触媒量のトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムを添加することにより有効な場合があります。

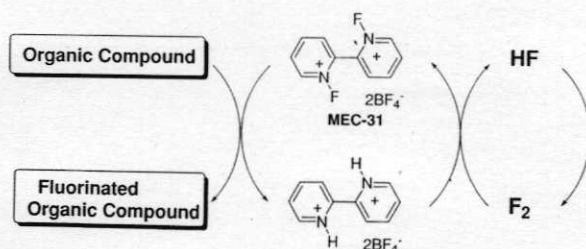
化合物が酸性条件下で分解する場合、当量の炭酸水素ナトリウムの共存させる事で、その分解を抑える事ができます。以下に反応例を示します。



Umemoto, T.; Nagayosi, M.; Adachi, K.; Tomizawa, G.

MEC-31のリサイクルシステム

MEC-31は対アニオンも含めたほぼ完全な形でのリサイクルが可能で、反応後のプロトン塩は、溶媒に溶けにくいためほぼ定量的に回収されます。プロトン塩はふたたびフッ素ガスでフッ素化することにより、MEC-31に変換することができます。

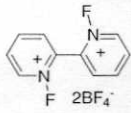
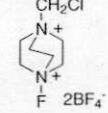
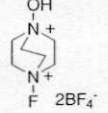
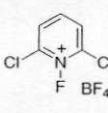


Adachi, K.; Ohira, Y.; Tomizawa, G.; Ishihara, S.; Oishi, S. *J. Fluorine Chem.*, 2003, 120, 173-183.

フッ素化剤の比較

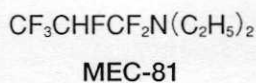
MEC-31は分子内の2つのフッ素原子がともに高い反応性を保持して使われますので、類似のフッ素化剤に比べ単位重量あたりの有効フッ素含量（N-F結合のフッ素原子を分子量で割った計算値）が格段に高くなります（Table 1.）。

(Table 1.) フッ素化剤の比較

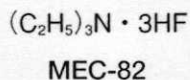
				
	MEC-31	Selectfluor	Accufluor NFlth	FP-B800
分子量	367.8	354.3	321.8	253.8
有効フッ素含量 (g/kg)	103	54	59	75

2. 求電子フッ素化剤

MEC-81、82



化学名：1,1,2,3,3,3-Hexafluoro-1-diethylamino-propane
化学式： $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}$ 分子量：223.16
外 観：無色透明液体
沸 点：56°C / 58mmHg 比 重：1.23
CAS No.309-88-6



化学名：Triethylamine trishydrofluorides
化学式： $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}$ 分子量：161.21
外 観：無色液体
沸 点：70°C / 15mmHg 比 重：0.989
CAS No.73602-61-6

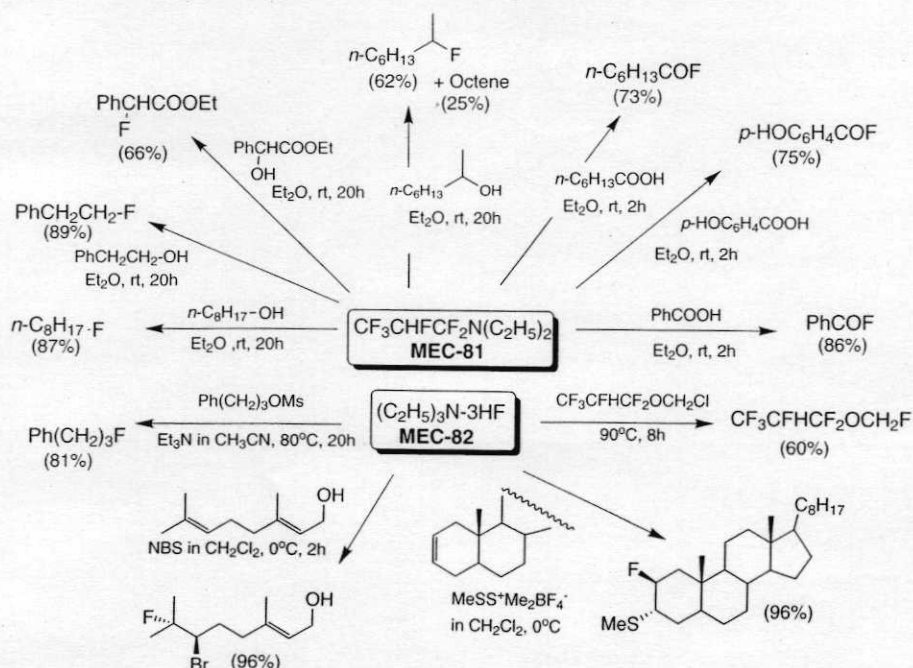
特徴

○MEC-81はDAST(Diethylaminosulfur Trifluoride, $\text{F}_3\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)と同様の反応性を有し、ガラス容器を用いる事が可能です。

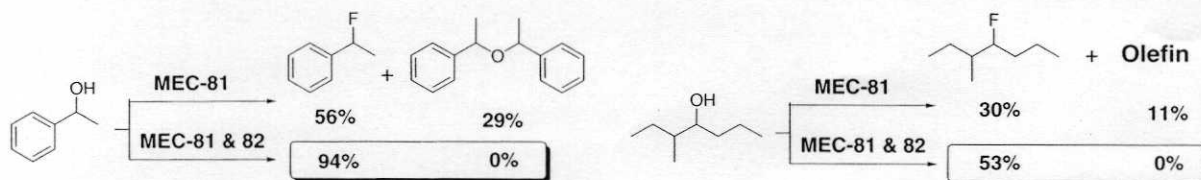
○MEC-82は高沸点のHF源で、ガラス容器を用いる事が可能です。

○MEC-81、MEC-82ともにバルク対応が可能です。

以下に反応例を示します。



MEC-81を用いて2級水酸基をフッ素化する場合、オレフィンまたはエーテルが生成しますが、MEC-82を共存させる事によりこれらの副生成物の抑制効果があります。

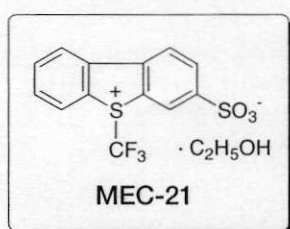


MEC-81: A. Takaoka, H.Iwakiri and N.Ishikawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*,1979,52,3377.

MEC-82: M.A. McClinton, *Aldrichimica Acta*, 1995, 28, 31, O.A.Mascaretti, *Aldrichimica Acta*, 1993,26,47.

3. トリフルオロメチル化

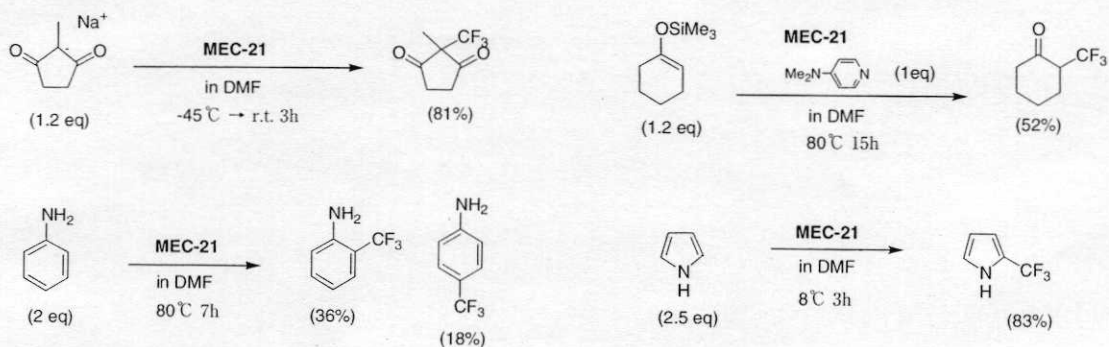
求電子的トリフルオロメチル化剤：MEC-21



化学名：S-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウム-3-スルホン酸・C₂H₅OH
 化学式：C₁₃H₇F₃O₃S₂ · C₂H₆O
 分子量：378.38
 外観：白色結晶
 融点：142—147℃（分解を伴う）
 CAS No.：160656-62-2

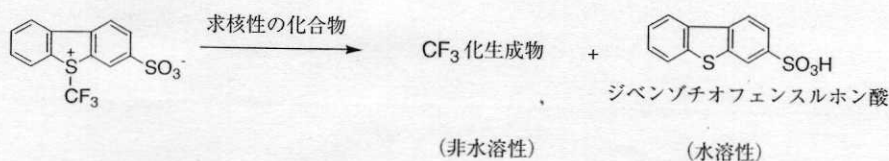
特徴

- MEC-21は求電子性のトリフルオロメチル化試薬です。
- 安定な結晶で、ガラス容器で反応する事ができます。
- グリニヤール試薬、アルキルリチウム、アルコキシドアニオンなどには使用できません。(MEC-21の分解が優先します。)
 以下に反応例を示します。



T. Umemoto, S. Ishihara and K. Adachi, *J. Fluorine Chem.*, 1995, 74, 77.


- MEC-21は反応後の分離が容易なので、後処理が簡単です。
- 副生するジベンゾチオフェンスルホン酸が水溶性なので、水洗等の操作で容易に取り除くことができます。



フッ素化の適用例

最後に各フッ素化剤の適用範囲をまとめました (Table 2.)。

(Table 2.) フッ素化の適用例

	MEC-31	MEC-03	MEC-81	MEC-82	MEC-21	F ₂ *	IF ₅ / Et ₃ N-3HF *	SF ₄ *
RH→RF(活性H)	レ	レ				レ	レ	
Ar-H→Ar-F	レ	レ				レ	レ	
RS-CH ₂ - → RS-CHF-, RS-CF ₂ -		レ					レ	
RCO ₂ H→RF						レ		
ROH→RF			レ				レ	レ
				レ			レ	
R-C(S)-→R-CF ₂ -							レ	
RCO- →RCF ₂ -								レ
R-C(S)SR'→R-CF ₃							レ	
RCO ₂ H→RCF ₃								レ
RH→R-CF ₃					レ			
RSH→R-SCF ₃					レ			

* : 試薬としての取扱いはしていません。

含フッ素化合物の特性

近年、医薬・農薬等のバイオケミカル分野や液晶・光学関連・撥水撥油剤などの機能性材料の特許に、フッ素を含んだ化合物の比率が全体の1割を占めるようになり、含フッ素中間体の利用が旺盛になって来ております。このような興味ある事実はフッ素原子の性質のどの様なところに起因しているのでしょうか。フッ素原子及びC—F結合のもつ性質を概観してみます。

(1) フッ素とはどんな原子

フッ素原子は、水素に次ぐ小さなL殻軌道半径を有し、質量は19でL殻の中ではネオンに次いで2番目に大きい質量です。このような原子構造に起因し、フッ素はサイズが小さい割に質量の大きな原子であり、これによってC—Fの大きな結合エネルギーや強い電子求引性、さらに外界誘起されにくい小さい分極率がもたらされています。

表-1 フッ素原子の特性

		H	F	Cl	Br	I	註
	C-Xの結合距離 l (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	
	C-Xの結合エネルギー (kcal/mol)	98.0	115.7	77.2	64.3	50.7	
静的分極	C-Xの共有結合の分極 δ	(0.07)	0.21	0.17	0.15	0.12	
	C-Xの結合モーメント μ (デバイ)	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
	元素の電気陰性度 —ポールンガー	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	C=2.5
動的分極	C-Xの分極率 α (10^{-24} cc)	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	
	原子屈折 (cc/mol)	1.10	(1.25)	5.97	8.87	13.90	

C—F結合はフッ素の強い電子求引性によってかなり分極しており、表-1の δ や結合モーメント μ で表わされ、これを静的分極と云います。

このC—F結合が電場におかれるとさらに分極がおこりこれが動的分極です。電場によって誘起された双極子モーメントと電場の強さの比を分極率と云います。C—F結合の分極率は表-1に示す如く極めて小さい値です。

ちなみに分極率 α は原子半径 r_0 が大きい原子ほど大きく、その関係は $\alpha = 9r_0^3/2$ で表わされます。

分極率が小さいと云うことは $(n^2-1)M/(n^2+2)\rho = (4\pi N/3)\alpha$ の式^{註1)}や $n^2 = \epsilon$ の関係から屈折率 n や誘電率 ϵ が小さいことが理解されます。

ただし、低誘電率であるのはペルフルオロアルキル化合物の場合であり、強い電子求引基のフッ素原子と電子供与基の水素原子が隣接しているハイドロフルオロアルキル化合物の場合は、固有吸収帯の周波数領域で異常分散し大きな誘電率となります。

また一方、分子間力(分散力ともいう)は $-3h\nu_0\alpha^2/4r^6$ ^{註2)}などと分極率 α の関数で示されます。

ペルフルオロアルキル化合物の分極率が小さいということは分子間力が弱く、分子間力が弱いということは沸点が低く、表面張力が小さく、非粘着性であることを意味します。

註1) M:分子量 ρ :密度 N:アボガドロ定数 註2) h:プランク定数 ν_0 :特定振動数 r:分子間距離

このような小さな割に質量の大きなフッ素原子及び炭素原子との結合（C-F結合）の性質を基本に展開される用途を図-1にまとめました。

工業用途から生体関連まで幅広い用途展開が可能であることがわかります。

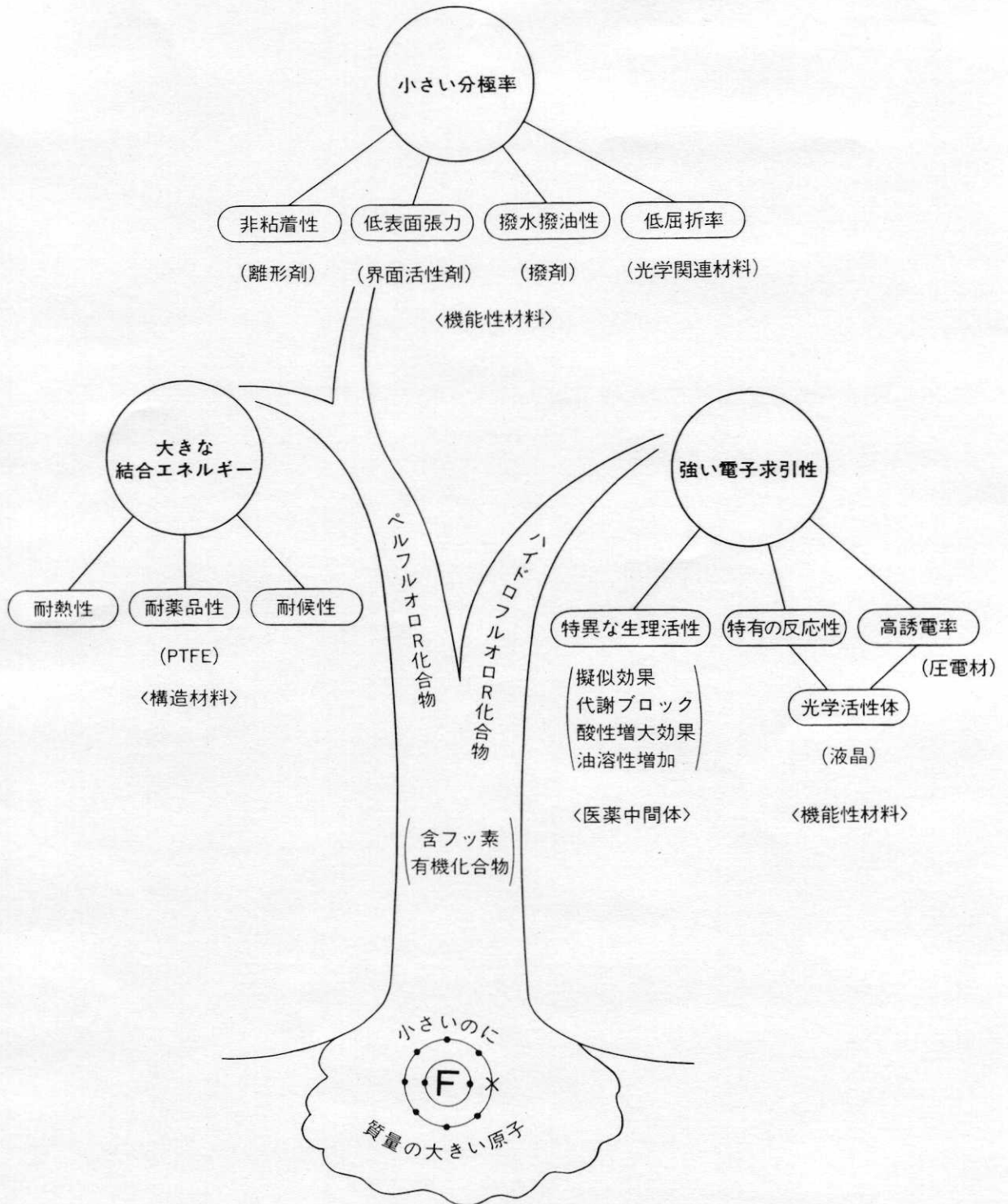


図-1 フッ素原子から展開される基本的性質と用途

〔2〕 含フッ素脂肪族化合物の物理化学的性質

(1) ペルフルオロアルキル (Rf) 化合物の密度と屈折率に関する考察

(a) 分子屈折と原子屈折

化合物の屈折率は、温度・圧力などによって変化するが、分子屈折は光の波長が一定であれば化合物に固有な値となる。この分子屈折 [R] は次式で表される。

$$[R] = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \text{ (cc/mol)} \dots\dots\dots ①$$

分子屈折に対する各原子の寄与を原子屈折とよぶ。

原子 (または基) に対しても、原子 (または基) 屈折 $[R]_A$ を同様に定義することができる。

飽和化合物 (不飽和化合物では構造屈折を加算) では分子中の各原子の原子屈折の和は、分子屈折にはほぼ等しくなり、加成性が成立する。

$$[R] = \sum [R]_A$$

表-1 原子屈折と構造屈折

結合様式	記号	原子屈折	結合様式	記号	原子屈折
水素	-H	1.10	塩素 (アルキル基に結合)	-Cl	5.97
炭素	>C<	2.42	(カルボニル基に結合)		6.34
酸素 (ヒドロキシル基)	-O-(H)	1.52	臭素	-Br	8.86
(エーテル)	>O	1.64	ヨウ素	-I	13.90
(カルボニル基)	=O	2.21	二重結合		1.73
窒素 (一級アミン)	-N(H ₂)	2.37			

(化学便覧などより抜粋)

(b) フッ素の原子屈折

フッ素の原子屈折については文献に記載がなく、フロンガスなど身近な化合物を用いてフッ素の原子屈折を計算すると、0.9~1.3と大きな範囲でばらつく。

それ故、アルコール、カルボン酸などのペルフルオロアルキル化合物の同族体を用い、下記によりフッ素の原子屈折を算定した。

密度 ρ と屈折率 n_D が既知の化合物40種の分子屈折 ($\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$) を計算し、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ の同族体について並べると、 n が増すごとに分子屈折の値はほぼ一様に増加する。

表-2 CF_2 基1個当りのモル体積 (M/ρ) と分子屈折

ペルフルオロアルキルカルボン酸	M	ρ	M/ρ	増加分*	n_D	$(\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2})$	増加分*
$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_3-\text{COOH}$	264	1,715	153.9	—	1,293	28.18	—
$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{COOH}$	314	1,757	178.7	24.8	1,297	33.10	4.92
$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{COOH}$	364	1,789	203.5	24.8	1,300	38.02	4.92

注) *数字は平均値で実際は3ケタ目が多少ばらつく。

すなわち、分子屈折に対する CF_2 の寄与は n に関係なく略一定で、NaのD線に対し次の値をとる。

$$\text{CF}_2\text{基の } (\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}) = 4.92 \text{ (cc/mol)} \dots\dots\dots ②$$

一方、 $[R] = \sum [R]_A$ より $4.92(\text{CF}_2) = 2.42(\text{C}) + 2.50(\text{F}_2)$ とおき、Fの原子屈折 = 1.25が導かれる。

(c) Rf 化合物の基のモル体積

分子量Mを密度ρで除した量をモル体積Vと云い、1molの体積(cc/mol)を示す。分子屈折と同様に、モル体積(M/ρ)に対するCF₂の寄与もnに関係なく略一定で次の値をとる。(表-2参照)

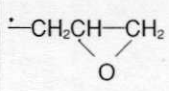
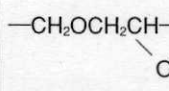
$$\text{CF}_2\text{基の } \left(\frac{M}{\rho}\right) = 24.8 \text{ (cc/mol)} \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

CF₂の分子量 M=50から、密度ρ=2.02が導かれる。この数値を②式に入れると屈折率n_D=1.32が導かれる。ペルフルオロアルキル化合物、例えばCF₃(CF₂)_nCH₂OHやCF₃(CF₂)_nCOOHにおいてnが増大すると、密度ρは2.02に、屈折率n_Dは1.32に収斂することを意味する。(図-1、図-2参照) —65頁—

CF₂基のモル体積がわかると、CF₃(CF₂)_nCF₃から末端CF₃基のモル体積がわかり、ペルフルオロアルキル基のモル体積がわかると—CH₂OHや—COOHなど特性基のモル体積がわかる。このようにして求めた各種の基のモル体積を表-3に示す。

表-3 Rf 化合物の基のモル体積

単位：cc/mol

Rf 関連基		特 性 基			
CF ₃ —	50.0	—CH ₂ OH	25.0	—CH=CH ₂	46.0
CHF ₂ —	39.5	—CH ₂ CH ₂ OH	42.0	—OOCCH=CH ₂	63.5
(CF ₃) ₂ CF—	96.0			—OOC(CH ₃)=CH ₂	79.5
		—COOH	29.5		
(CF ₃) ₂ CH—	93.0	—COCl	44.5	—COOCH ₃	54.0
CF ₃ CHF ₂ —	91.5			—COOCH ₂ CH ₃	73.0
			54.5		
—(CF ₂) _n —	24.8×n	—CH ₂ OCH ₂ CH—CH ₂	77.0	—OCH ₃	38.0
					
—(CH ₂) _n —	16.5×n	—I	48.0	—OCH ₂ CH ₃	57.0
		—CH ₂ I	54.0	—O—	6~13
		—CH ₂ CH ₂ I	68.5	—CH ₂ NH ₂	34.0
		—Br	40.0		

注) 固体及び気体 (bP40℃以下含む) 化合物に適用不可。

これらの基のモル体積は、ペルフルオロアルキル化合物同族体に関しては加成性が成立するので、これら化合物の密度が計算できる。

またフッ素の原子屈折=1.25がわかったので①式を用いてRf化合物の屈折率が計算できる。

(d) 基のモル体積の変化

特性基のモル体積は結合するアルキル基の種類（フッ素置換の多少や鎖長の違いなども含む）によって大きく変化することがある。ペルフルオロアルキル基と炭化水素系アルキル基を比較して表-4に示すが、この中でとくに大きく変化するのはI、Brなどハロゲン化合物及びエーテル結合の酸素原子である。

表-4 特性基のモル体積の比較

特性基 \ アルキル基種類	CF ₃ (CF ₂) _n -	CH ₃ (CH ₂) _n -	備考
-CH ₂ OH	25.0(22.0)	27.0	()内は Rf 基が CF ₃ のみの場合
-COOH	29.5(26.5)	26.5	〃
-I	48.0	30.0	注1) 参照
-Br	40.0	25.0	
-CH ₂ OCC(CH ₃)=CH ₂	96.0	94.0	
-COOCH ₂ CH ₃	73.0	67.5	
-O- (エーテル)	6~13	6.0	注2) 参照
-CH ₂ NH ₂	34.0	35.0	

注1) $\text{Rf}-\overset{(54.0)}{\underset{48.0}{\text{I}}}$ $\text{Rf}-\overset{(68.5)}{\underset{37.5}{\text{CH}_2-\text{I}}}$ $\text{Rf}-\overset{(32+16.5 \times n)}{\underset{35.5}{\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{I}}}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{30.0}{\text{I}}$

注2) $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\overset{130}{\text{O}}\text{)}_n$ $\text{CHF}_2\text{CF}_2-\overset{8.5}{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{6.0}{\text{O}}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

フッ素油 (デムナム)

また参考として、PTFEポリマーの密度（結晶及び空隙含有量に依存する）から各状態における CF₂基1個当りのモル体積を試算、またフッ素の原子屈折=1.25を用いて(CF₂)_nポリマーの各状態における屈折率の変化を試算したところ、文献または実測値と略一致する結果を得た。（表-5）

表-5 (CF₂)_nポリマーの各状態におけるモル体積と屈折率の変化

ポリマーの状態	分子量M	分子屈折R	密度 ρ ²³	モル体積M/ρ	屈折率n ²³
完全無定形 (外挿点)	50×n	4.92×n	2.00	25.0×n	1.317
-CF ₂ -基1個 (試薬)	50	4.92	2.02	24.8	1.320
PTFE (成形品)	50×n	4.92×n	2.17	23.0×n	1.346
高結晶化 (外挿点)	50×n	4.92×n	2.30	21.7×n	1.370

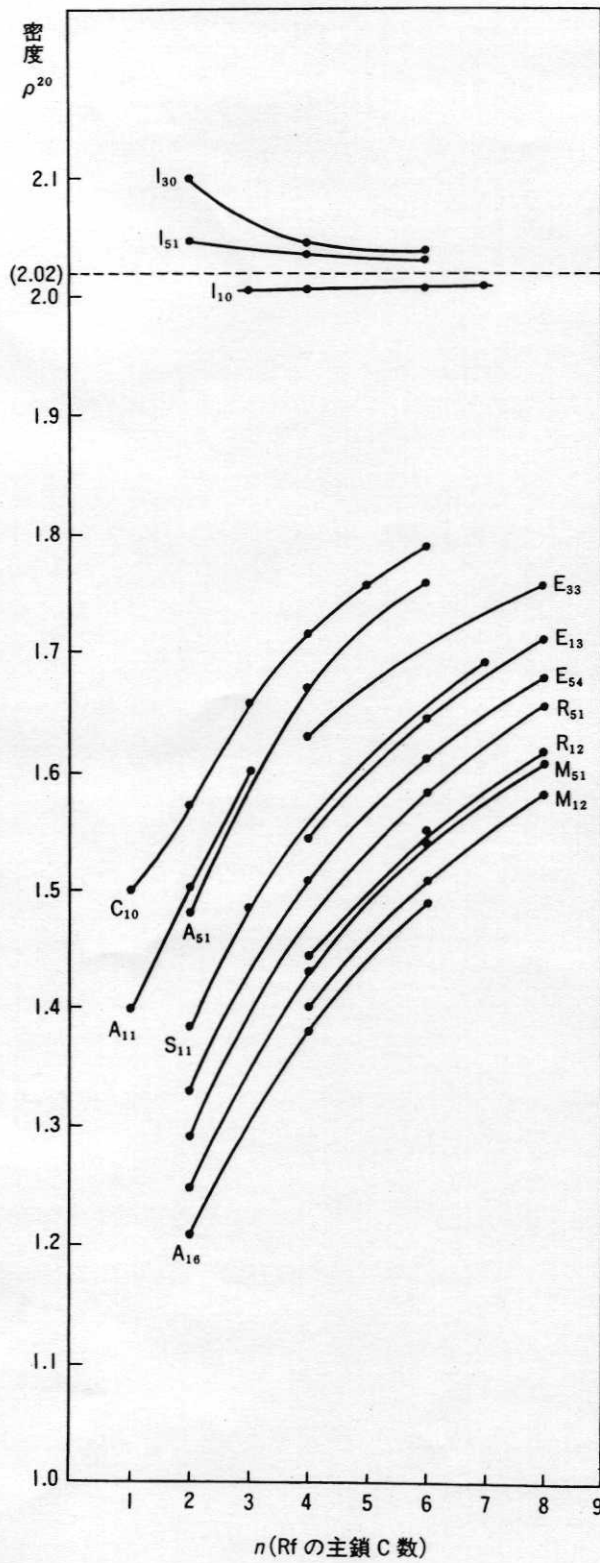


図-1 各種フルオロアルキル化合物の密度

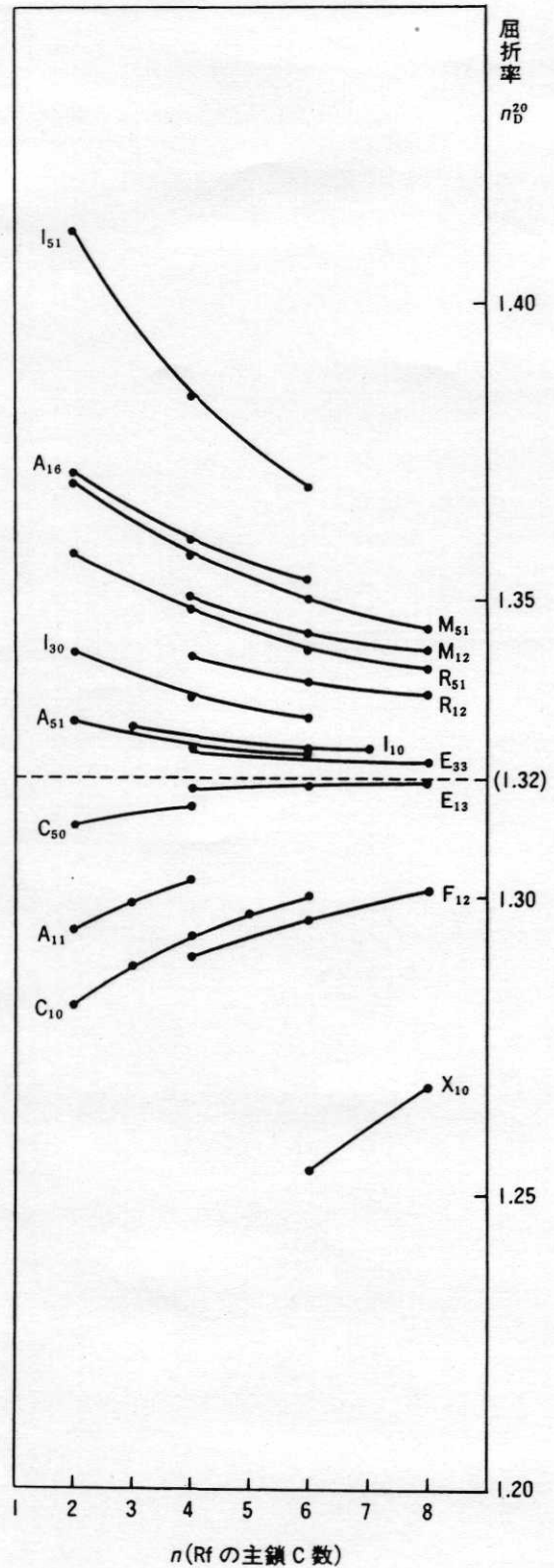
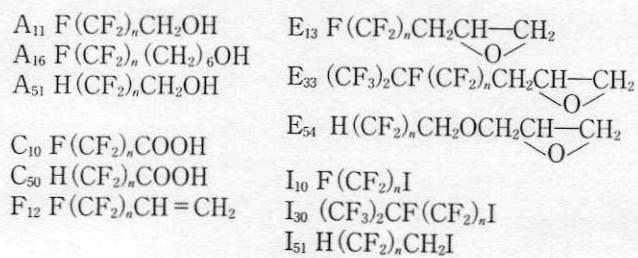
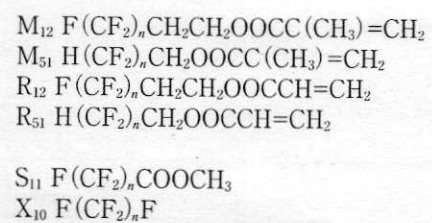


図-2 各種フルオロアルキル化合物の屈折率



(2) 含フッ素脂肪族の沸点、融点 (付表)

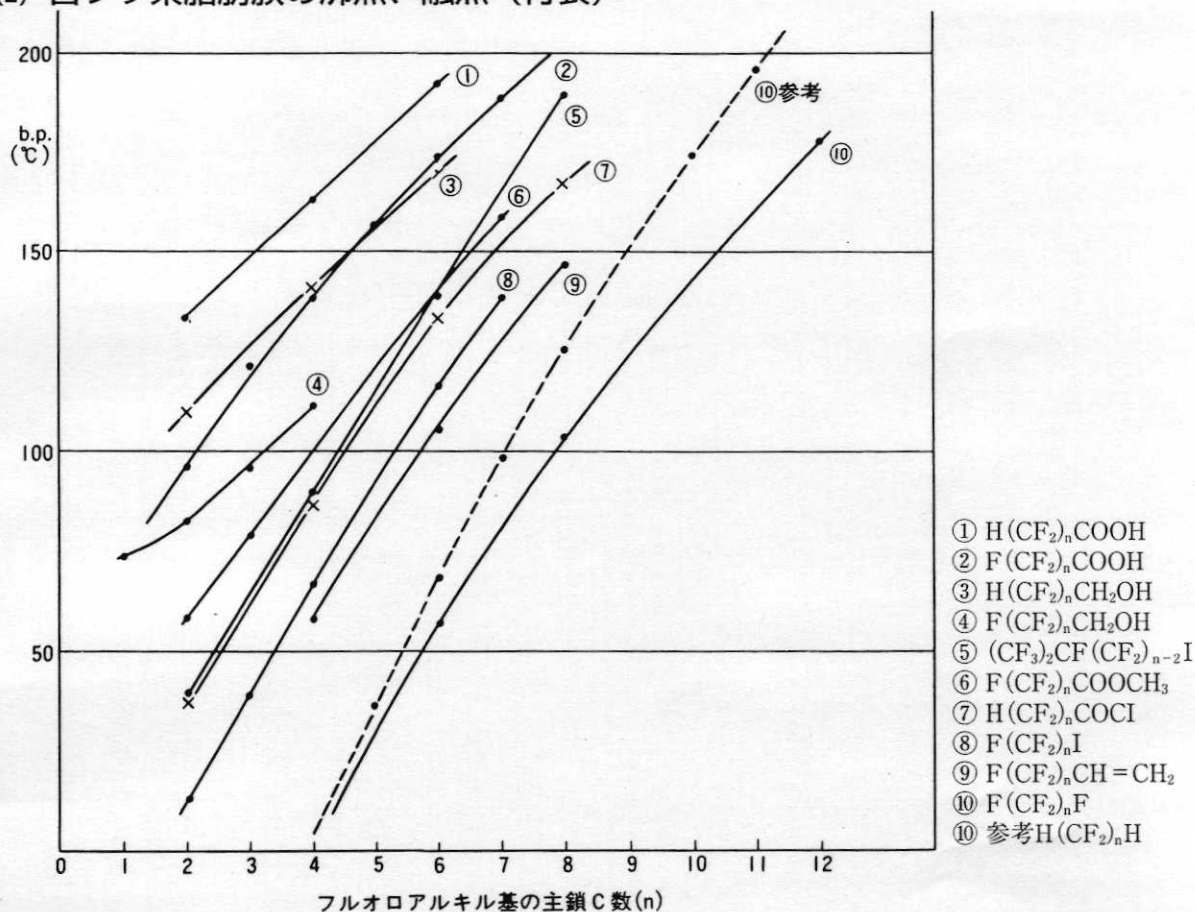


図-3 各種フルオロアルキル化合物の沸点

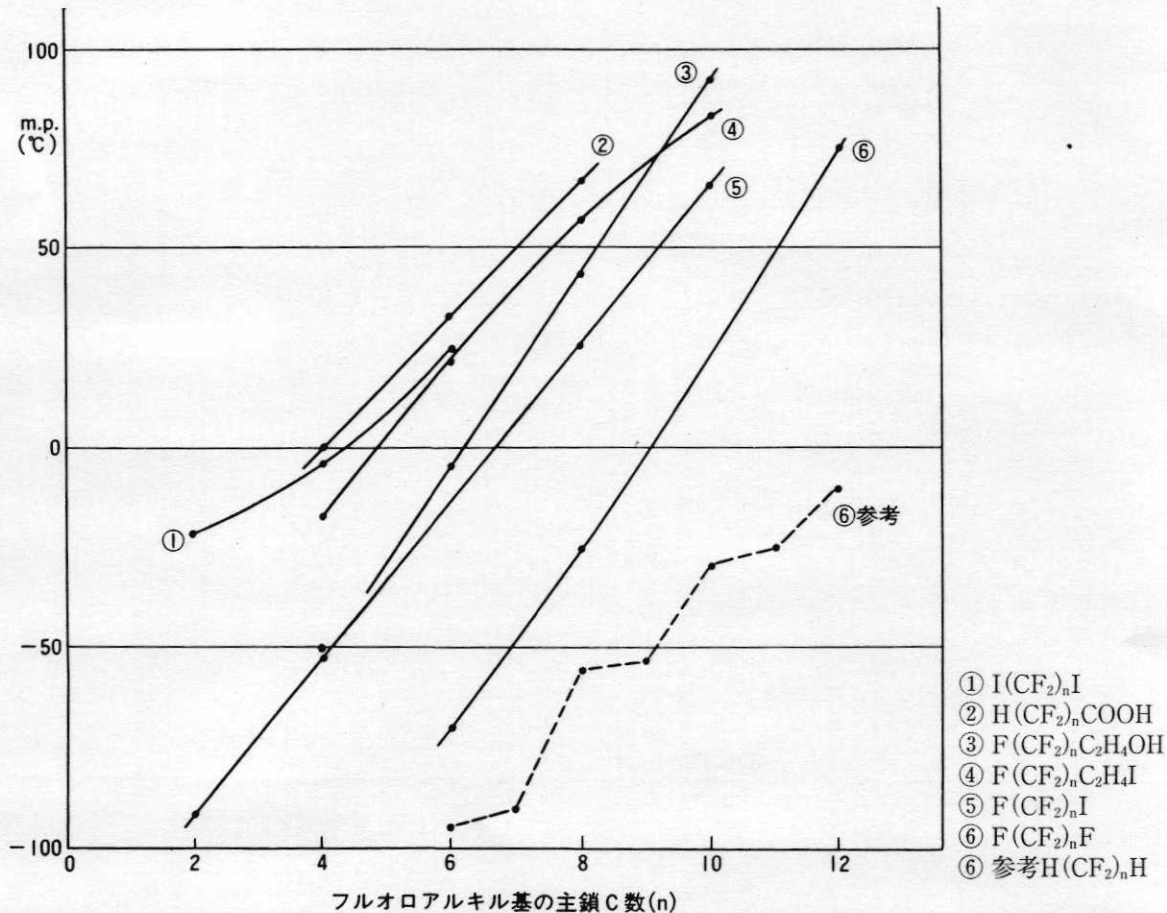


図-4 各種フルオロアルキル化合物の融点