



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101085752 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200710127855. 0

C07C 17/093 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 05. 14

C07C 21/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 43/17 (2006. 01)

60/380528 2002. 05. 14 US

C07C 253/16 (2006. 01)

C08F 14/28 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

C08F 214/18 (2006. 01)

03810848. 8 2003. 05. 14

(56) 对比文件

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

GB 1219063 A, 1971. 01. 13, 第 1 页 12-28

地址 美国特拉华州威尔明顿

行, 第 2 页 TABLE.

(72) 发明人 V·F·切尔斯特科夫

审查员 王博

N·I·德利亚吉纳

R·E·费尔南德斯 V·A·佩特罗夫

W·秋 P·R·雷斯尼克

R·C·惠兰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C07C 303/22 (2006. 01)

C07C 305/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

六氟异丁烯及其高级同系物的氟代硫酸酯及
它们的衍生物

(57) 摘要

六氟代异丁烯及其高级同系物与 SO_3 易于反应得到式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 的氟代硫酸酯, 其中 R 是由 1-10 个碳原子构成的直链、支化或环状的氟代烷基基团, 并且可以含有醚氧。这些化合物在温和条件下与许多亲核试剂反应得到 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$, 其中 X 是由亲核试剂得到的。这个反应提供了获得许多取代的六氟代异丁烯的方法, 它们与其它氟-和烃单体, 例如偏氟乙烯和乙烯易于共聚合。

1. 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 化合物, 其中 R 是由 1-10 个碳原子构成的直链、支化或环状的氟代烷基基团, 并且可以含有醚氧, X 是 $\text{OCF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 其中 $n = 0-5$ 。

2. 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 化合物, 其中 R 是由 1-10 个碳原子构成的直链、支化或环状的氟代烷基基团, 并且可以含有醚氧, X 是氰基。

3. 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 化合物, 其中 R 是由 1-10 个碳原子构成的直链、支化或环状的氟代烷基基团, 并且可以含有醚氧, X 是 $\text{R}' - \text{CH}_n\text{O}$, 其中 $m = 0-3$, $n = 3-0$, 并且 $m+n = 3$, 而 R' 选自烷基、氟代烷基和全氟代烷基, 其中所述的烷基、氟代烷基和全氟代烷基是直链、支化或环状的, 并且可以含有醚氧, 且含有 1-10 个碳原子。

4. 根据权利要求 3 所述的化合物, 其中如果有多个 R' 基团, 则它们各自选自所述的基团。

5. 权利要求 1-4 中任一项的化合物与至少一种其它单体的共聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的共聚物, 其中所述至少一种其它单体选自氟乙烯、偏氟乙烯、乙烯、丙烯、三氟乙烯和醋酸乙烯酯。

六氟异丁烯及其高级同系物的氟代硫酸酯及它们的衍生物

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为 2003 年 5 月 14 日、申请号为 03810848.8 (PCT/US2003/015107)、发明名称为“六氟异丁烯及其高级同系物的氟代硫酸酯及它们的衍生物”。

技术领域

[0002] 本发明涉及氟代烯烃的合成。

背景技术

[0003] 可用各种氟代单体和与其共聚合的烃单体来说明六氟异丁烯的实用性。例如,它与偏氟乙烯 (US 3,706,723)、氟乙烯 (国际申请 W02001-037043)、乙烯和四氟乙烯或氯三氟乙烯 (欧洲专利 0 121 073 B1)、三氟乙烯 (国际申请 W0 2001-037043) 以及四氟乙烯和醋酸乙烯酯 (欧洲专利 1 169 399 A2) 共聚合。如果能够找到把取代基加到氟代单体中的办法,则可以提高它作为聚合物组分的实用性。例如,如果能在六氟异丁烯上取代上酸之类的官能团,那就可以使用这种单体来生产氟化离子-交换聚合物。

发明内容

[0004] 在一个具体实施方案中,本发明提供一种式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 的化合物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、支化或环状的氟代烷基基团,还可以含有醚氧。

[0005] 在第二个具体实施方案中,本发明提供一种式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 的化合物。

[0006] 在第三个具体实施方案中,本发明提供一种式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 的化合物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、支化或环状的氟烷基基团,还可以含有醚氧,而 X 选自氢、卤素,氟除外、氰基、烷氧基、氟代烷氧基、全氟代烷氧基,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、烃硫基、氟代烃硫基、全氟代烃硫基、可以氟化的仲胺、叠氮基、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、羟基烷氧基、卤代烷氧基、环氧烷氧基、氰基烷氧基、酯烷氧基以及硫代烃硫基。

[0007] 在第四个具体实施方案中,本发明提供一种式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})\text{CF}_2\text{X}'$ 的化合物,其中 X 和 X' 各自选自氢、卤素,氟除外、氰基、烷氧基、氟代烷氧基、全氟代烷氧基,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、烃硫基、氟代烃硫基、全氟代烃硫基、可以氟化的仲胺、叠氮基、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、羟基烷氧基、卤代烷氧基、环氧烷氧基、氰基烷氧基、酯烷氧基以及硫代烃硫基。

[0008] 在第五个具体实施方案中,本发明提供一种方法,该方法包括在路易斯酸存在下让 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_3$ 与 SO_3 进行接触,得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_3/\text{SO}_3$ 加合物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、支化或环状的氟烷基基团,还可以含有醚氧。本方法中使用的优选式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_3$ 化合物是六氟异丁烯 (R 是 CF_3)。

[0009] 在第六个具体实施方案中,本发明提供一种方法,该方法包括让 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与第一亲核试剂进行接触,得到取代产物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、

支化或环状的氟烷基基团,还可以含有醚氧。优选的亲核试剂选自氢化物、卤化物、氰化物、醇、醇盐、氟代醇盐、全氟代醇盐,例如 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、硫醇盐、氟代硫醇盐、全氟代硫醇盐、可以氟化的仲胺、叠氮化物、氰酸盐、异氰酸盐、硫氰酸盐、羟基醇盐、卤代醇盐、环氧醇盐、氰基醇盐、酯醇盐以及硫代硫醇盐。

[0010] 在第七个具体实施方案中,本发明提供一种方法,该方法包括让 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 与第一亲核试剂进行接触,然后再与不同于第一亲核试剂的第二亲核试剂进行接触,得到取代产物。

[0011] 在第八个具体实施方案中,本发明提供 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 与至少一种其它单体的共聚物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、支化或环状的氟烷基基团,还可以含有醚氧,而 X 选自氢、卤素,氟除外、氰基、烷氧基、氟代烷氧基、全氟代烷氧基,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、炔硫基、氟代炔硫基、全氟代炔硫基、可以氟化的仲胺、叠氮基、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、羟基烷氧基、卤代烷氧基、环氧烷氧基、氰基烷氧基、酯烷氧基以及硫代炔硫基。

[0012] 在第九个具体实施方案中,本发明提供式 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{X}$ 化合物,其中 R 是由 1-10 个碳原子组成的直链、支化或环状的氟烷基基团,还可以含有醚氧,而 X 选自氢、卤素,氟除外、氰基、烷氧基、氟代烷氧基、全氟代烷氧基,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、炔硫基、氟代炔硫基、全氟代炔硫基、可以氟化的仲胺、叠氮基、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、羟基烷氧基、卤代烷氧基、环氧烷氧基、氰基烷氧基、酯烷氧基以及硫代炔硫基。

[0013] 在第十个具体实施方案中,本发明提供式 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})\text{CH}_2\text{X}'$ 化合物,其中 X 和 X' 各自选自氢、卤素,氟除外、氰基、烷氧基、氟代烷氧基、全氟代烷氧基,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚、炔硫基、氟代炔硫基、全氟代炔硫基、可以氟化的仲胺、叠氮基、氰酸根、异氰酸根、硫氰酸根、羟基烷氧基、卤代烷氧基、环氧烷氧基、氰基烷氧基、酯烷氧基以及硫代炔硫基。

具体实施方式

[0014] 曾发现在路易斯酸存在下,六氟异丁烯很容易与三氧化硫 (SO_3) 进行反应,得到六氟异丁烯/ SO_3 加合物, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$, 本文称之为氟代硫酸六氟异丁烯酯或 HFIBFS。合适的路易斯酸包括 BF_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 SbF_5 、 SbCl_5 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (人们知道 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 本身不是路易斯酸。但是,在 SO_3 存在下它表现得像路易斯酸)。优选的路易斯酸是 BF_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 和 SbF_5 。反应温度是约 -50°C 至 100°C , 优选地约 -25°C 至 75°C , 更优选地约 $0-50^\circ\text{C}$, 还更优选地约 $10-40^\circ\text{C}$, 非常优选地约 $20-30^\circ\text{C}$ 。随着间断或连续搅动或搅拌,在约 1 分钟或 1 分钟以上,优选地约 1 分钟至约 100 小时可达到令人满意的 HFIBFS 产率。

[0015] 除了 HFIBFS 之外,六氟异丁烯与 SO_3 反应还可以得到二加合物, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$, 本文称之为二氟硫酸六氟异丁烯酯或 HFIBFS2。将 SO_3 与六氟异丁烯的摩尔比增加到大于 1,可以生成 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 。二氟硫酸酯的产率随 SO_3 与六氟异丁烯摩尔比增加而增加。可以预料摩尔比高于 2 时二氟硫酸酯是主要的产物。

[0016] 与 SO_3 的反应不限于六氟异丁烯,通常还能与 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CR})\text{CF}_3$ 这类烯烃反应生成

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CR})\text{CF}_3/\text{SO}_3$ 加合物, 其中 R 是 1-10 个碳原子的直链、环状或支化的氟代烷基基团, 优选地全氟代烷基基团。该烷基基团可以含有醚氧。这类成员是 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_3$ 。在实施例中公开了它与 SO_3 反应得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 。

[0017] 本文使用的术语“氟代硫酸酯”是指 HFIBFS 、 HFIBFS2 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 和上述通式 $\text{CH}_2 = \text{CRCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 化合物。

[0018] 曾发现上述氟代硫酸酯, HFIBFS , HFIBFS2 和 $\text{CH}_2 = \text{CRCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与亲核试剂反应生成取代产物, 即通式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})_2$ (来自 HFIBFS2) 化合物, 其中 X 是具有亲核试剂特征的取代基。例如, 如果亲核试剂是氯离子, 那么反应得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{Cl}$ 。该反应在温和条件下进行, 表明氟代硫酸酯基团 ($-\text{OSO}_2\text{F}$) 是有效的“离去基团”, 即它易被亲核试剂置换。

[0019] 亲核试剂是有未键合的, 也称之为“游离的”电子对的原子或原子团。它们可以是中性的, 实例是胺, 或可以是阴离子, 例如卤素离子。亲核试剂与敏感分子反应, 例如进攻饱和碳原子, 置换一个原子或原子团, 从而亲核试剂变得可与饱和碳原子键合。在《Advanced Organic Chemistry》, 第 4 版, Jerry March, Wiley, New York, 1992 年, 第 205 页中可以看到有关亲核试剂的讨论情况。

[0020] 在适合于与氟代硫酸酯反应的亲核试剂中有卤化物、醇, 例如甲醇、醇盐, 例如甲醇盐 (CH_3O^-)、氟代醇盐, 例如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 、全氟代醇盐, 例如 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}^-$ 和 $^-\text{OCF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 式中 $n = 0-5$ 、芳族醚、氟代芳族醚、全氟代芳族醚, 例如 $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}^-$ 、硫醇、氟代硫醇、全氟代硫醇、可以氟化的仲胺、氢化物, 例如硼氢化钠和氢化铝锂。本技术领域技术人员应知道, 用相应的全氟代酮或全氟代酰基氟, 通过与氟离子的反应, 通常用氟化钾 (KF) 制备全氟代醇盐, 优选地就地制备全氟代醇盐。对于由醇, 例如甲醇和六氟异丙醇得到的醇盐, 没有必要根据本发明在该反应中将它们转化成其有效的碱金属盐。可以直接地使用醇, 优选地加入叔胺以促进反应。阴离子亲核试剂因此是伴随有阳离子, 即它们是盐。该阳离子优选地是碱金属阳离子, 其阳离子选择应使这种盐合理地溶于该反应介质中。优选的亲核试剂是卤化物, 更优选地氯化物、溴化物和碘化物; 氰化物、醇、醇盐、氟代醇盐、全氟代醇盐、芳族醚、氟代芳族醚和全氟代芳族醚。另外优选的亲核试剂是取代醇, 例如氰基乙醇 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)、缩水甘油 (2,3-环氧丙醇)、卤代乙醇 ($\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 例如氯代乙醇、溴代乙醇以及碘代乙醇, 它们提供带氰基、环氧和卤素官能团的取代六氟异丁烯。这些也可以描述为氰基醇盐、环氧醇盐和卤代醇盐, 与上面使用的醇盐术语保持一致, 还应理解它们还包括除上述两-和三-碳分子外的可以氟化的高级亚烷基基团。类似地, 优选地通过其羧酸酯, 通过使用羟基-取代的有机酯, 例如乙醇酸甲酯, 可以引入羧酸酯官能团。本文中把这些都称之为酯醇盐。这些酸可以含有氟。

[0021] 另外优选的亲核试剂是乙二醇 (它们在本文中表示为羟基醇盐, 与上面使用的醇盐术语保持一致), 和二硫醇, 本文称之为硫代硫醇盐, 例如 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$, 提供硫醇官能团。

[0022] 上述亲核试剂提供的各种官能团, 特别地环氧、羟基、氨基、氰基和硫醇官能团, 赋予聚合物有用的性质, 所述聚合物加入本发明的一种或多种含有这些官能团的化合物作为共聚单体。这些有用的性质包括可交联性、可染性、与其它材料, 例如金属和玻璃, 和极性聚合物, 例如聚酰胺和聚酯的粘合。在多层结构中用氟聚合物改善附着作用是有效的。氟聚合物层与非氟聚合物层附着常常很差需要使用夹层或粘合剂。加入赋予该共聚物附着性能

的共聚单体可以不用夹层或粘合剂。这些官能基团也可以是连接小分子或大分子,例如聚合物的接枝部位,以使作为共聚单体加入一种或多种本化合物的共聚物改性。

[0023] 特别地有用的全氟代烷氧基亲核试剂是 $^{-}\text{OCF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 其中 $n = 0-5$, 它们是根据 US 3, 301, 893 公开内容制备的。这是用相应的羰基氟制备的, 这里以 $n = 0$ 为例证: $\text{F}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 KF 。 $^{-}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 与 HFIBFS 或 HFIBFS2 反应分别得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_2$ 。这些分子的氟代磺酸酯官能团, 即 $-\text{SO}_2\text{F}$, 可以水解得到 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团。这种强酸基团是有效的催化剂和离子交换基团。因此, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 与偏氟乙烯或其它适当单体的聚合得到一种聚合物, 它在水解后具有离子交换的特性, 并且例如适合用作电池、燃料电池和其它电化学应用中的膜。类似地, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_2$ 共聚得到一种具有“成对”离子交换基团的聚合物, 为该聚合物提供了二齿配位体特性。可以预料这样的聚合物会显示出不一般的离子交换和螯合特性。可以在含水二甲基亚砷 (DMSO) 中用氢氧化钾 (KOH) 水解含有这些磺酰基氟的聚合物。典型的配方是 15% 水、60% DMSO 和 15% KOH。在 70-90°C 一小时就足够了。该聚合物洗涤达到无盐无 DMSO。此时聚合物呈钾离子形式, 即它是含有磺酸钾基团的聚合物。例如使用 1N 盐酸或硝酸水溶液处理该聚合物几次的酸交换可以将它转化成磺酸形式。一种较温和的水解方法, 在其碳主链上含有氢和氟的聚合物的优选水解方法, 在较温和的条件下使用碳酸铝作为碱, 并且在 US 专利申请公开号 2003/0013816 中已公开。对于打算用于锂电池的聚合物, 如 US 6, 140, 436 中所公开的, 可以使用碳酸锂作为碱直接制备离聚物的锂盐。

[0024] 一种相关的全氟代烷氧基亲核试剂可以赋予聚合物的离子交换性质, 并且起到活性部位的作用, 这种亲核试剂是 $^{-}\text{OCF}_2-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2\text{COOR}$, 其中 R 是 1-5 个碳原子的烷基基团, $n = 0-6$ 。这可用 $\text{F}(\text{O})\text{C}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2\text{COOR}$ 和 KF 制备得到。如 US 4, 131, 740 中公开的那样制备酰基氟。

[0025] 可以改变 HFIBFS2 与亲核试剂的反应达到混合取代。即在得到的分子 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})_2$ 中, 其 X 基团不必相同。有不相同 X 的这样分子可以表示为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})\text{CF}_2\text{X}'$ 。一种促进混合取代的方法是把反应介质中的第一种亲核试剂浓度限制到不高于与 HFIBFS2 等摩尔的浓度, 然后在反应完全后, 再加第二种亲核试剂。

[0026] 有利地使用相容溶剂, 优选地对质子惰性的极性溶剂作为氟代硫酸酯与亲核试剂反应的反应介质。二甘醇二甲醚 (双 (2- 甲氧基乙基) 醚)、乙醚、四氢呋喃、环丁砜、乙腈、N,N- 二甲基甲酰胺和 N,N- 二甲基乙酰胺是比较优选的。二甘醇二甲醚是非常优选的。质子溶剂一般不是优选的, 除非可以容许或希望溶剂与氟代硫酸酯反应。

[0027] 氟代硫酸酯与亲核试剂的反应温度是约 -25-100°C, 优选地约 0-50°C, 更优选地约 15-30°C, 非常优选地约 20-30°C。

[0028] 除了具有亚甲基的反应产物, 即 $\text{CH}_2 =$ 官能团外, 还生成有二氟代亚甲基官能团的异构体。例如, HFIBFS 与氯离子反应得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ (亚甲基异构体), 还有 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (二氟代亚甲基异构体)。反应条件影响该亚甲基与二氟代亚甲基异构体的比。 HFIBFS 与氯离子反应时, 更长的反应时间可增加 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ 的产率, 降低 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ 的产率, 如实施例 17 所示。为了聚合目的, 更希望的是亚甲基异构体。

[0029] 本文描述的化合物, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CF}_2\text{X}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{X})\text{CF}_2\text{X}'$, 其中 X 和 X' 是相同的或不同的, 它们代表上述公开的取代基, 适合于聚合反应。特别地适合的是这些化

合物,其中 X 和 X' 选自氢化物、卤化物、氟化物除外、醇盐、氟代醇盐、全氟代醇盐,例如 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、硫醇盐、氟代硫醇盐、全氟代硫醇盐、可以氟化的仲胺、叠氮化物、羟基醇盐、卤代醇盐、优选地氯代醇盐、酯醇盐等的阴离子。

[0030] 如在背景技术中指出的,实验表明,六氟异丁烯与许多单体,氟单体和烯烃单体两种共聚合,所述氟单体在本文中定义为具有至少一个与双键碳原子键合的氟原子的单体。这些单体适合于制备本发明的共聚物,其中包括氟乙烯、偏氟乙烯、乙烯、丙烯、醋酸乙烯酯、式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, 其中 $n = 1-10$ 的全氟代烷基乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、间二氧杂环戊烯类的氟-和全氟单体,例如 4,5-二氟-2,2-双(三氟甲基)-1,3-间二氧杂环戊烯、全氟(烷基乙烯醚),例如全氟(丙基乙烯醚)、全氟(乙基乙烯醚)和全氟(甲基乙烯醚)。优选的共聚单体是氟乙烯、偏氟乙烯、乙烯、丙烯、醋酸乙烯酯和三氟乙烯。共聚物在本文中定义为由两种或两种以上单体聚合得到的聚合物。

[0031] 本发明的共聚物可以是结晶的,即具有采用差示扫描量热法(DSC)测定的熔点,或可以是无定形的。无定形聚合物具有作为聚合物溶液组分的实用性,适用于具有良好透明性的涂料和物品。具有低玻璃态转变温度(T_g)的无定形聚合物可用作弹体,优选地 T_g 低于约 20°C ,更优选地低于约 0°C ,非常优选地低于约 -25°C 。本发明的化合物包括有在弹体技术中常用的具有适合这类交联的官能团的单体。

[0032] 在实施例中描述了本发明化合物与偏氟乙烯两种的共聚物。

[0033] 实施例

[0034] US 3,894,097 中公开了六氟异丁烯的制备方法。在未审查的日本专利申请(公开)09077700 中公开了 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$ (3-三氟甲基-1,1,1,2,2-五氟-4-丁烯)的制备方法。US 2,852,554 公开了 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 的制备方法。H-Galden[®] ZT 85, 商标 Ausimont 是 $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$ 。DP 引发剂是过氧化六氟环氧丙烷二聚物: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。Vertrel[®] XF, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington Delaware USA 的产品是 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 。

[0035] 采用核磁共振(NMR), 质子 NMR(^1H) 和氟 NMR(^{19}F) 两种方法和质谱法(MS) 进行实施例产物的分析。除指出外, NMR 分析使用三氟醋酸或氟三氯甲烷(CFCl_3 , F-11) 作为外标。在 MS 结果中, "M" 代表母体分子。如果没有提到任何溶剂, 则对纯材料进行分析。

[0036] 实施例 1

[0037] 使用 BF_3 制备氟代硫酸六氟异丁烯酯

[0038] $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})$

[0039] 含有约 0.05% BF_3 的六氟异丁烯 (60g, 0.36mole) 和 SO_3 (14ml, 0.33mole) 装入不锈钢压力釜中。关闭压力釜, 加热到 18°C , 再振荡 40 小时。然后, 压力釜冷却、开启后, 用 30ml 冷 (-10°C) 浓硫酸 (H_2SO_4) 洗涤。分离有机层, 再蒸馏得到六氟异丁烯 (15g) 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (57.5g, 产率 85%, 沸点 (b. pt.) $104-106^\circ\text{C}$ 。转化率是 75%。

[0040] ^1H NMR: δ 5.77 (宽 s)。 ^{19}F NMR δ -125 (t, (FSO_2O); -11.5 (t, (CF_3); $J(\text{FO}_2\text{SO}-\text{CF}_2) = 7\text{Hz}$, $J(\text{CF}_3-\text{CF}_2) = 7\text{Hz}$ 。

[0041] MS (m/z, 核素, 强度 %): 225 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (< 1); 161 $[\text{M}-\text{SO}_2\text{F}]^+$ (12); 145 $[\text{M}-\text{OSO}_2\text{F}]^+$ (100); 95 $[\text{M}-\text{C}_3\text{F}_3\text{H}]^+$ (16); 69 $[\text{CF}_3]^+$ (20)。

[0042] 实施例 2

[0043] 使用 SbF_5 制备氟代硫酸六氟丁烯酯

[0044] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$

[0045] 把含有 1 重量% SbF_5 的三氧化硫装入 50ml 钢管内。该管然后冷却到 -70°C ，抽真空，然后加入六氟异丁烯 (32.8g, 0.2mole)。该管在 20°C 保持 48 小时，并定期振荡，此后冷却到 -70°C ，再打开。该反应混合物用冷 (-30°C) 浓 H_2SO_4 洗涤，再加热到 25°C 。用冷阱收集六氟异丁烯 (14g)。残留物 (15.7g) 是 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (70% 产率) 和通式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2(\text{OSO}_2)_n\text{OSO}_2\text{F}$ ，其中 $n = 1, 2$ 和 3 的焦硫酸酯混合物。未检测到双氟代硫酸酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 。这个实施例证明了 SbF_5 作为该反应催化剂的实用性。

[0046] 实施例 3

[0047] 使用 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 制备氟代硫酸六氟异丁烯酯

[0048] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$

[0049] 往压力釜装入 SO_3 (28ml)、0.3g 硼酸三甲酯 ($\text{B}(\text{OMe})_3$) 和六氟异丁烯 (130g, 0.79mole)。这种混合物在室温下振荡 40 小时。四个这样反应的产物合并起来，蒸馏得到六氟异丁烯 (49g)，六氟异丁烯与 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 的混合物，沸点低于 97°C (60g)，以及 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (451.4g, 64%)，沸点 $98-108^\circ\text{C}$ 。这个实施例证明了 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 作为这个反应的催化剂的实用性。

[0050] 实施例 4

[0051] 使用 BF_3 制备二氟硫酸六氟异丁烯酯

[0052] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$

[0053] 六氟异丁烯 (96g, 0.59mole) 和含有约 0.5% BF_3 的 SO_3 (76g, 0.95mole) 装入钢制压力釜中，在 $18-20^\circ\text{C}$ 下搅拌 72 小时。该压力釜再冷却到 -70°C 后关闭。这种反应混合物用冷 (-20°C) 浓 H_2SO_4 洗涤。该反应混合物蒸馏得到六氟异丁烯 (13.9g)； $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (65.8g, 53.7%)； $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ (40.6g, 25%)，在 15mm Hg 下沸点 $71-73^\circ\text{C}$ 。这个实施例表明 SO_3 与六氟异丁烯的摩尔比增加到 > 1 可生成二氟硫酸酯。为了增加二氟硫酸酯的量，只需要把 SO_3 与六氟异丁烯的比增加更大些。摩尔比 > 2 时，可以预料二氟硫酸酯是主要的产物。

[0054] 二氟硫酸酯的 ^1H NMR: δ 6.6 (s, CH_2)。

[0055] ^{19}F NMR δ -126.7 (m, (OSO_2F))；-8.6 (m, (CF_2))。MS (m/z, 核素, 强度 %): 225 [$\text{M}-\text{OSO}_2\text{F}$] $^+$ (49.9)；145 [$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$] $^+$ (95.2)；123 [$\text{C}_4\text{H}_2\text{H}_3\text{O}$] $^+$ (100)；141 [$\text{C}_4\text{HF}_4\text{O}$] $^+$ (40.5)；95 [$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3$] $^+$ (29.5)；83 [SO_2F] $^+$ (88.5)；76 [$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_2$] $^+$ (40)；75 [C_3HF_2] $^+$ (56.2)；69 [CF_3] $^+$ (25.3)。

[0056] 实施例 5

[0057] 使用 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 制备 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$ (3-三氟甲基-1,1,1,2,2-五氟-4-丁烯) 氟代硫酸酯

[0058] 3-三氟甲基-1,1,1,2,2-五氟-4-丁烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$) (10g, 46mmole)， SO_3 (3.6g, 46mmole, 和 $\text{B}(\text{OMe})_3$ (1 滴) 放入玻璃管中。该管密封，在 $18-21^\circ\text{C}$ 保持 7 天，同时定期振荡。然后该管冷却到 -70°C ，再打开。该反应混合物用冷 (-30°C) 浓 H_2SO_4 洗涤，再蒸馏。3-三氟甲基-1,1,1,2,2-五氟-4-丁烯 (2g) 转化成 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (8g)，沸点 137°C 。产率是 59%。这个实施例表明三氟磺化反应不限于六氟异丁烯，而高级六氟异

丁烯同系物也是有效的。

[0059] ^{19}F NMR: δ -126 (t, 1^4F); -12 (m, 2^3F); 8 (m, 3^1F); 38 (m, 2^2F)。

[0060] "F" 前的上标标记该分子上的氟原子:

[0061] $\text{C}^1\text{F}_3\text{-C}^2\text{F}_2\text{-C}(=\text{CH}_2)\text{-C}^3\text{F}_2\text{OSO}_2^4\text{F}$

[0062] 实施例 6

[0063] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}^-$ 的反应

[0064] 在 20°C , 把 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (10g, 0.041mole) 加到 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOK}$ 中, 它是用新干燥的氟化钾 (KF) (2.4g, 0.041mole)、六氟丙酮 (HFA) (9.3g, 0.056mole) 和无水二甘醇二甲醚 (10ml) 制备的。该反应混合物搅拌 2 小时, 再倒入水中, 分离有机层。该有机层先用稀盐酸, 再用碳酸氢钠溶液, 然后用水洗涤, 此后用硫酸镁 (MgSO_4) 干燥。蒸馏反应混合物得到 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ (10.2g, 75% 产率, 沸点 $87\text{--}88^\circ\text{C}$)。

[0065] 元素分析: 测定值: C, 25.35%; H, 0.60%; F, 69.36%。计算值: C, 25.45%; H, 0.60%; F, 69.09%。 ^1H NMR (ppm): δ 5.48。 ^{19}F NMR (ppm): δ -11 (CF_3); -10 (CF_2); 5 (CF_3)₂; 69.5 (CF)₂。MS (m/z, 核素, 强度 %): 311 [M-F]⁺ (5.5); [M-CF_3]⁺ (2.1); 169 [$\text{CF}(\text{CF}_3)_2$]⁺ (10.8); 145 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$]⁺ (100); 123 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CO}$]⁺ (90); 69 [CF_3]⁺ (100)。

[0066] 实施例 7

[0067] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}^-$ 反应

[0068] 在干燥箱中, 往 250ml 瓶中装入 KF (12g) 和二甘醇二甲醚 (55ml)。通过干冰冷凝器把 HFA (40.5g) 加到这种混合物中。完全溶解固体。再滴加 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (49g)。得到的混合物在室温下搅拌 3 小时。然后蒸馏混合物, 得到一种液体, 它再蒸馏 (旋带精馏塔), 得到 36.3g 的 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$, 沸点 $84\text{--}86^\circ\text{C}$, 产率 55%。产率计算时没有包括不太纯的馏分。

[0069] ^{19}F NMR 在有 CFCl_3 内标中: δ -65.3 (t, $J = 8\text{Hz}$, 3F); -66.6 (m, 2F); -81.0 (m, 6F); -146.4 (t, $J = 23\text{Hz}$, 1F) ppm。 ^1H NMR δ 6.39 (m) ppm。 ^{13}C NMR δ 101.5 (d & 七重峰, $J = 269.38\text{Hz}$); 117.1 (qd, $J = 258.32\text{Hz}$); 118.6 (t, $J = 274\text{Hz}$); 127.4 (m); 131.2 (m) ppm。

[0070] 实施例 8

[0071] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与六氟异丙醇的反应

[0072] 在干燥箱中, 往 100ml 瓶中装入三丁胺 (15g)、二甘醇二甲醚 (15ml)、六氟异丙醇 (13.7g)。在 $3\text{--}12^\circ\text{C}$ 下滴加 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (20.0g)。得到的混合物在室温下搅拌 2 小时。然后该混合物蒸馏得到一种液体, 它再蒸馏 (旋带精馏塔) 得到 21.1g 产物, 沸点 $92\text{--}93^\circ\text{C}$, 产率 83%。产率计算时没有包括不太纯的馏分。

[0073] ^{19}F NMR, 在氙氯仿中, 其中有 CFCl_3 外标: δ -65.3 (t, $J = 7\text{Hz}$, 2F); -70.8 (m, 2F); -74.0 (q, $J = 5\text{Hz}$, 6F) ppm。 ^1H NMR, 在氙氯仿中: δ 4.99 (七重峰, $J = 5\text{Hz}$, 1H); 6.37 (m, 2H)。 ^{13}C NMR, 在氙氯仿中: δ 69.4 (七重峰, t, $J = 35.4\text{Hz}$); 118.8 (t, $J = 269\text{Hz}$); 120.2 (q, $J = 283\text{Hz}$); 120.6 (六重峰, $J = 5\text{Hz}$); 130.9 (六重峰, $J = 35\text{Hz}$) ppm。

[0074] 实施例 9

[0075] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与三氟乙酰氟反应

[0076] 将三氟乙酰氟 (6g, 0.051mole) 鼓泡加入 KF (2.4g, 0.041mole) 与无水二甘醇二

甲醚 (15ml) 的混合物中。该反应混合物在 20℃ 搅拌 30 分钟, 然后逐渐加入 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (10g, 0.041mole)。得到的混合物在 20℃ 搅拌 1 小时。再从该反应混合物蒸去六氟异丁烯, 其残留物倒入水中。分离有机层, 用碳酸氢钠水溶液和水轮换洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。蒸馏得到 3,3-二氟-3-五氟乙氧基-2-三氟甲基丙烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$) (3.5g, 31% 产率, 沸点 67℃)。

[0077] ^1H NMR δ 5.65 (宽 s, CH_2)。 ^{19}F NMR δ -11 (t, 3^1F) ; -8.1 (tt, 2^2F) ; $J(^1\text{F}-^2\text{F}) = 13\text{Hz}$; $J(^3\text{F}-^3\text{F}) = 7\text{Hz}$ 。 MS (m/z, 核素, 强度 %) : 280 $[\text{M}]^+$ (5) ; 261 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (15) ; 211 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (90) ; 145 $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_5\text{O}]^+$ (95) ; $[\text{CH}_2 = \text{CCF}_3]^+$ (80) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (100)。

[0078] $\text{C}^1\text{F}_3-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}^2\text{F}_2-\text{O}-\text{C}^3\text{F}_2\text{C}^4\text{F}_3$

[0079] 实施例 10

[0080] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与三氟乙醇反应

[0081] 在干燥箱中, 往 100ml 瓶中装入三丁胺 (15g)、二甘醇二甲醚 (20ml)。往混合物加入 2,2,2-三氟乙醇 (8.05g)。滴加 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (19.5g), 同时用冰浴冷却混合物。得到的混合物在室温下搅拌 3 小时。然后该混合物蒸馏得到一种液体, 它再蒸馏 (旋带精馏塔) 得到 5.8g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, 沸点 85-86℃, 产率 30%。产率计算时没有包括不太纯的馏分。

[0082] ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -65.4 (t, $J = 6\text{Hz}$, 3F) ; -72.7 (m, 2F) ; -75.0 (t, $J = 8\text{Hz}$, 3F) ppm。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 4.30 (q, $J = 6\text{Hz}$, 2H) ; 6.25 (m, 1H) ; 6.28 (m, 1H) ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 60.9 (qt, $J = 38$, 6Hz) ; 118.9 (t, $J = 264\text{Hz}$) ; 121.4 (q, $J = 264\text{Hz}$) ; 122.5 (q, $J = 277\text{Hz}$) ; 126.7 (hex, $J = 5\text{Hz}$) ; 131.5 (hex, $J = 33\text{Hz}$) ppm。

[0083] 实施例 11

[0084] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与 1,1-二氢全氟丙醇

[0085] 在干燥箱中, 往 100ml 瓶中装入三丁胺 (15g) 和二甘醇二甲醚 (20ml)。加入 1,1-二氢全氟丙醇 (24.0g)。在 0-5℃ 滴加 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (19.5g)。得到的混合物在室温下搅拌 3 小时。然后该混合物蒸馏得到一种液体, 它再蒸馏 (旋带精馏塔) 得到 27.3g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 在 200mmHg 的沸点 54℃, 产率 58%。产率计算时没有包括不太纯的馏分。

[0086] ^{19}F NMR (CDCl_3) : δ -65.4 (t, $J = 6\text{Hz}$, 3F) ; -73.1 (m, 2F) ; -84.2 (s, 3F) ; -124.3 (t, $J = 11\text{Hz}$, 2F) ppm。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 4.40 (tq, $J = 12\text{Hz}$, 2H) ; 6.27 (m, 1H) ; 6.29 (m, 1H) ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 59.9 (tt, $J = 29.6\text{Hz}$) ; 111.6 (tq, $J = 264.38\text{Hz}$) ; 118.3 (qt, $J = 286.35\text{Hz}$) ; 118.8 (t, $J = 265\text{Hz}$) ; 120.6 (q, $J = 273\text{Hz}$) ; 126.7 (hex, $J = 5\text{Hz}$) ; 131.5 (6, $J = 33\text{Hz}$) ppm。

[0087] 实施例 12

[0088] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}^-$ 反应

[0089] 在 20℃ 把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (5g, 17mmole) 加到 $(\text{CF}_3)_2\text{CCF}_3\text{OK}$, 它是用新干燥的氟化钾 (KF) (3g, 17.2mmole)、六氟丙酮 (HFA) (3g, 18mmole) 和无水二甘醇二甲醚 (15ml) 制备的。该反应混合物在 20℃ 搅拌 1 小时, 再倒入水中, 分离有机层。该有机层先用碳酸氢钠溶液, 然后用水洗涤, 此后用硫酸镁 (MgSO_4) 干燥。蒸馏反应混合物得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ (4g, 62% 产率, 沸点 118-120℃)。这个实施例证明了六氟异丁烯高级同系物的

氟代硫酸酯在相同的温和条件下与亲核试剂反应,这表征了 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 的反应。

[0090] ^{19}F NMR δ -8 (tth, 2^3F) ; 7.9 (m, 3^1F) ; 38.2 (m, 2^2F) ; 5 (dt, 6F) ; 70 (th, 1^4F) ; $J(^3\text{F}-^3\text{F}) = 33\text{Hz}$, $J(^3\text{F}-^5\text{F}) = 8\text{Hz}$ 。 " F " 前的上标标记了该化合物上特定的氟原子,如下面结构中所示 :

[0091] $\text{C}^1\text{F}_3-\text{C}^2\text{F}_2-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{C}^3\text{F}_2\text{OC}^4\text{F}(\text{C}^5\text{F}_3)_2$

[0092] 实施例 13

[0093] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与甲醇反应

[0094] 在 20°C 逐渐把三乙胺 (2.5g, 0.02mole) 加到在无水甲醇 (10ml) 中的 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (5g, 0.02mole) 里。20 分钟后,把反应混合物倒入水中。分离有机层,再轮换用稀盐酸水溶液、水、碳酸氢钠溶液和水洗涤,此后用 MgSO_4 干燥。蒸馏干燥的混合物得到 3,3-二氟-3-甲氧基-2-三氟甲基丙烯 (1.8g, 50% 产率)。采用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 还检测出异构体 1,1-二氟-2-三氟甲基-3-甲氧基丙烯 (约 1%) 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (约 3%)。

[0095] 3,3-二氟-3-甲氧基-2-三氟甲基丙烯: ^1H NMR δ 3.1 (s, CH_3) ; 5.6 (s, CH) , 5.7 (s, CH) 。 ^{19}F NMR δ -11.8 (t, CF_3) ; -2.45 (q, CF_2) ; $J(\text{CF}_3-\text{CF}_3) = 7\text{Hz}$ 。MS (m/z, 核素, 强度 %) : 176 $[\text{M}]^+$ (100) ; 145 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ (75) ; 95 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)]^+$ (30) ; 81 $[\text{CF}_2\text{OCH}_3]^+$ (90) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (30)。

[0096] 1,1-二氟-2-三氟甲基-3-甲氧基丙烯: MS (m/z, 核素, 强度 %) : 176 $[\text{M}]^+$ (100) ; 145 $[\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2]^+$ (90) ; 107 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (60) ; 45 $[\text{CH}_3\text{OCH}_2]^+$ (90) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (30)。

[0097] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$: MS (m/z, 核素, 强度 %) : 153 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (5) ; 123 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ (100) ; 95 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)]^+$ (30) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (40) ; 59 $[\text{COOCH}_3]^+$ (10)。

[0098] 实施例 14

[0099] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与五氟苯酚的反应

[0100] 在 20°C , 把无水乙醚 (7ml) 中的五氟苯酚 (7.5g, 0.040mole) 和三乙胺 (4.5g, 0.044mole) 逐渐加到乙醚 (14ml) 中的 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (11g, 0.045mole) 里。该反应混合物在 20°C 搅拌 30 分钟,再轮换用水、稀盐酸水溶液、水、碳酸氢钠溶液和水洗涤,得到的醚溶液用 MgSO_4 干燥。蒸馏干燥的混合物得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}_6\text{F}_5$ (9.8g, 73% 产率,在 20mmHg 的沸点 $86-88^\circ\text{C}$)。

[0101] 元素分析:测定值: C, 36.75% ; H, 0.71% ; F, 57.06%。计算值: C, 36.58% ; H, 0.61% ; F, 57.93%。 ^1H NMR: δ 5.28 (s) , 5.36 (s) 。 ^{19}F NMR: δ -10.5 (CF_3) ; -6.5 (CF_2) ; 76 (在邻位的 F) ; 81.5 (在对位的 F) ; 87.5 (在间位的 F) 。MS (m/z, 核素, 强度 %) : 328 $[\text{M}]^+$ (16.8) ; 183 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{O}]^+$ (25.6) ; 167 $[\text{C}_6\text{F}_5]^+$ (100) ; 145 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]^+$ (90) ; 95 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)]^+$ (100)。

[0102] 实施例 15

[0103] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 反应

[0104] 在实施例 6 的条件下,由 KF (2.4g, 0.041mole)、氟磺酰氧基二氟乙酰氟 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$) (96, 0.05mole)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (10g, 0.041mole) 和二甘醇二甲醚 (10ml) 得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (11g, 78.6% 产率,沸点 $124-125^\circ\text{C}$)。

[0105] 元素分析是:测定值 C, 20.62% ; H, 0.69% ; F, 55.28%。计算值: C, 20.93% ; H, 0.58% ; F, 55.23%。 ^1H NMR: δ 6.05 (m) 。 ^{19}F NMR (ppm) :

δ -121 (SO_2F) ; -11.5 (CF_3) ; -9 (CF_2O) ; 6 (CF_2) ; 36.5 (CF_2S)。MS (m/z , 核素, 强度 %) : 344 $[\text{M}]^+$ (7.9) ; 325 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (3.2) ; 261 $[\text{M}-\text{SO}_2\text{F}]^+$ (2.3) ; 164 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$) $^+$ (45) ; 161 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]^+$ (15.6) ; 145 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]^+$ (99) ; 95 $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)]^+$ (100) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (100)。

[0106] 实施例 16

[0107] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 与 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 反应

[0108] 逐渐地把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 加到 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OK}$ 中, 它是在无水二甘醇二甲醚 (30ml) 中由新干燥的 KF (3.9g, 0.067mole) 和 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (12g, 0.067mole) 制备的。得到的混合物在 20℃ 搅拌 3 小时。该反应混合物倒入水中。有机层先用碳酸氢钠水溶液洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。蒸馏得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (0.5g) 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_2$ (9g, 58% 产率, 在 15mmHg 的沸点 95-96℃)。

[0109] 元素分析是: 测定值: C, 18.32% ; H, 0.38% ; F, 50.76%。计算值: C, 18.32% ; H, 0.46% ; F, 50.81%。 ^1H NMR: δ 6.68(s)。 ^{19}F NMR (CCl_4): δ -122.5 (2^1F) ; -10 (4^4F) ; 5 (4^2F) ; 35 (4^2F)。MS (m/z , 核素, 强度 %) : 534 $[\text{M}]^+$ (0.1) ; 505 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (0.07) ; 325 $[\text{M}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$ (22.8) ; 183 $[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$ (13.43) ; 145 $[\text{C}_2\text{F}_3\text{SO}_2]^+$ (100) ; 101 $[\text{C}_2\text{F}_4\text{H}]^+$ (56.5) ; 100 $[\text{C}_2\text{F}_4]^+$ (21.2) ; 83 $[\text{SO}_2\text{F}]^+$ (1.2) ; 69 $[\text{CF}_3]^+$ (18.7)。在 ^{19}F NMR 的分析中, "F" 前的上标标记了该分子上的氟原子:

[0110] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}^4\text{F}_2\text{OC}^3\text{F}_2\text{C}^2\text{F}_2\text{SO}_2^1\text{F})_2$

[0111] 实施例 17

[0112] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与氯化物反应

[0113] 在 10℃ 下, 在 15 分钟内把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (7.9g, 0.032mole) 加到无水氯化锂 (LiCl) (1.5g, 0.036mole) 和无水二甘醇二甲醚 (15ml) 的混合物中。逐渐达到如其它实施例中所述反应混合物, 并且采用 GC-MS 和 ^{19}F NMR 鉴定两种产物, 异构体: 2-三氟甲基-3,3-二氟-3-氯丙烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$) (80%) 和 1,1-二氟-2-三氟甲基-3-氯丙烯 ($\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$) (14%)。该反应混合物再在 20℃ 下搅拌 30 分钟。这时分析表明 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ 与 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ 的比是 30 : 1。该反应混合物再在 0℃ 保持 12 小时, 这时看到唯一产物 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ 。该反应混合物进行真空蒸馏分离得到 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$, 它然后再蒸馏得到 4.2g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ (72.4% 产率), 沸点 46-48℃。

[0114] 这个实施例表明, 异构体的比是随反应时间而变的, 并且在较长反应时间, 亚甲基异构体超过二氟亚甲基异构体而成为主要产物。这是在这个实施例采用的温度下亚甲基异构体更稳定的象征。

[0115] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$: ^1H NMR: δ 6.38(m) 和 6.32m(CH_2)。 ^{19}F NMR: δ -24.5(q, CF_2Cl) ; -12.7(t, CF_3) ; $J(\text{CF}_3-\text{CF}_2) = 7\text{Hz}$ 。MS (m/z , 核素, 强度 %) : 180 $[\text{M}]^+$ (0.2) ; 161 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (3.4) ; 145 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (100) ; 119 $[\text{C}_2\text{F}_5]^+$ (21) ; 111 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (6.8) ; 95 $[\text{CH}_2\text{CCF}_3]^+$ (31) ; 85 $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$ (7.8) ; 75 $[\text{CH} = \text{CCF}_2]^+$ (20.4) ; 69 $[\text{CF}_3]$ 22.4 ; 49 $[\text{CH}_2\text{Cl}]$ (1.2)。

[0116] $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$: ^1H NMR: δ 4.58(CH_2Cl)。 ^{19}F NMR: δ -16(dd, CF_3) ; -4.5(q, ^2F) ; -0.5(q, ^1F) ; $J(\text{CF}_3-^1\text{F}) = 9\text{Hz}$ 和 $J(\text{CF}_3^1\text{F}) = 19\text{Hz}$ 。注: ^1F 是双键二羟基氯甲基测链上的氟乙烯。 ^2F 是双键三氟甲基测链上的氟乙烯。

[0117] MS (m/z , 核素, 强度 %) : 180 $[\text{M}]^+$ (6) ; 161 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (13) ; 145 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (100) ; 119 $[\text{C}_2\text{F}_5]^+$ (3) ; 111 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (8) ; 95 $[\text{CH}_2 = \text{CCF}_3]$ (57.6) ; 85 $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$ (8.6) ; 76 $[\text{CH}_2\text{CCF}_2]$

(25) ;75[CH = CCF₂]⁺(61) ;69[CF₃]⁺(50) ;49[CH₂Cl]⁺(8.7)。

[0118] 实施例 18

[0119] CH₂ = C(CF₃)CF₂OSO₂F 与溴化物的反应

[0120] 在 10℃ 与搅拌下,把 CH₂ = C(CF₃)CF₂OSO₂F (9g,0.037mole) 逐渐加到无水溴化钠 (NaBr) (4.5g,0.044mole) 和无水二甘醇二甲醚 (15ml) 的混合物中。该反应混合物在 20℃ 下搅拌 20 分钟,然后逐渐达到如其它实施例中所描述的反应混合物,并且采用 GC-MS 和 ¹⁹F NMR 鉴定两种产物,异构体:2-三氟甲基-3,3-二氟-3-溴丙烯 (CH₂ = C(CF₃)CF₂Br) (67%) 和 1,1-二氟-2-三氟甲基-3-溴丙烯 (CF₂ = C(CF₃)CH₂Br) (27%)。该反应混合物真空蒸馏分离出 H₂ = C(CF₃)CF₂Br,它然后再蒸馏得到 5.5gCH₂ = C(CF₃)CF₂Cl (69% 产率),沸点 69-71℃。

[0121] 如同实施例 17,发现亚甲基和二氟亚甲基异构体,并且如实施例 17 中所预料到,如果延长反应,则亚甲基异构体应增加成为主要产物。

[0122] CH₂ = C(CF₃)CF₂Br :¹H NMR : δ 6.38m 和 6.28m(CH₂)。 ¹⁹F NMR : δ -29.2 (q, CF₂Br) ; -13 (t, CF₃) ; J(CF₃-CF₂) = 7Hz。 MS(m/z, 核素, 强度 %) : 205[M-F]⁺(6.9) ; 155[M-CF₃]⁺(1.6) ; 145[M-Br]⁺(100) ; 129[CF₂Br]⁺(2) ; 95[CH₂ = C - CF₃]⁺(31.3) ; 93[CH₂Br]⁺(29) ; 79[Br]⁺(2.3) ; 69[CF₂]⁺(24.7)。

[0123] CF₂ = C(CF₃)CH₂Br :¹H NMR : δ 4.2m(CH₂Br)。 ¹⁹F NMR : δ -15.9 (dd, CF₃ : -5.2 (q, 2F) ; -1.4 (q, 1F) ; J(CF₃-¹F) = 10Hz 和 J(CF₃-²F) = 19Hz。注 :¹F 是双键二羟基溴甲基测链上的氟乙烯。²F 是双键三氟甲基测链上的氟乙烯。

[0124] MS(m/z, 核素, 强度 %) : 226[M]⁺(1) ; 207[M-F]⁺(4.4) ; 155[M-CF₃]⁺(1.3) ; 145[M-Br]⁺(100) ; 131[CF₂Br]⁺(1) ; 126[M-C₂F₂]⁺(4.7) ; 119[C₂F₅]⁺(2.7) ; 95[C₃H₂F₃]⁺(33.9) ; 81[Br]⁺(2) ; 75[C₃F₂H]⁺(23.2) ; 69[CF₂]⁺(20.2)。

[0125] 实施例 19

[0126] CH₂ = C(CF₃)CF₂OSO₂F 与碘化物反应

[0127] 在 10℃ 与搅拌下,把 CH₂ = C(CF₃)CF₂OSO₂F (10g,0.04mole) 逐渐加到无水碘化钠 (NaI) (7g,0.047mole) 和无水二甘醇二甲醚 (20ml) 的混合物中。该反应混合物保持一夜,然后倒入水中。分离有机层,先用碳酸氢钠水溶液洗涤,再用水洗涤,然后用 MgSO₄ 干燥。蒸馏得到 2-三氟甲基-3,3-二氟-3-碘丙烯 (CH₂ = C(CF₃)CF₂I) (10%) 和 1,1-二氟-2-三氟甲基-3-碘丙烯 (CF₂ = C(CF₃)CH₂I) (90%),如采用 GC-MS 和 ¹⁹F NMR 分析所表明的。沸点 98-99℃。在这个实施例中二氟亚甲基异构体 CF₂ = C(CF₃)CH₂I 是主要的。使用氯化物作为亲核试剂的实验表明,可以改变实施例 17 的反应条件,时间控制亚甲基与二氟亚甲基异构体的比。简单实验应该能够确定碘化物作为亲核试剂得到更大量的亚甲基异构体的条件。

[0128] CH₂ = C(CF₃)CF₂I :¹H NMR : δ 3.7(CH₂I)。 ¹⁹F NMR : δ -15.5 (dd, CF₃) ; -5 (q, ²F) ; -1.9 (q, ¹F) ; J(CF₃-¹F) = 9Hz 和 J(CF₃-²F) = 18Hz。注 :¹F 和 ²F 标记类似于实施例 16 和 17 标记的氟乙烯。

[0129] MS(m/z, 核素, 强度 %) : 272[M]⁺(12.9) ; 253[M-F]⁺(4.8) ; 241[M-CF]⁺(0.05) ; 221[M-CHF₂]⁺(0.9) ; 203[M-CF₃]⁺(0.6) ; 177[CF₂]⁺(0.8) ; 145[M-I]⁺(100) ; 141[CH₂I]⁺(1.5) ; 127[I]⁺(38) ; 119[C₂F₅]⁺(1) ; 100[C₂F₄]⁺(1) ; 69[CF₃]⁺(65) ;

31[CF]⁺(32.7)。

[0130] $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{I}$: ¹H NMR : δ 5.75m 和 5.85m(CH₂)。 ¹⁹F NMR : δ -34.2(q, CF₂I) ; -133(t, CF₃) ; J(CF₃-CF₃) = 7Hz。 MS(m/z, 核素, 强度 %) : 272[M]⁺(0.1) ; 253[M-F]⁺(4.6) ; 177[CF₂I]⁺(1.5) ; 145[M-I]⁺(100) ; 141[CH₂I]⁺(0.2) ; 127[I]⁺(22) ; 119[C₂F₆]⁺(2.5) ; 100[C₂F₄]⁺(0.6) ; 69[CF₃]⁺(58) ; 31[CF]⁺(48)。

[0131] 实施例 20

[0132] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与氟化物的反应

[0133] 应指出,这个实施例的产物是六氟异丁烯,它是通过 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与亲核试剂氟离子反应得到的。这不是通常的实用反应 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 是由六氟异丁烯得到的。这里包括这个反应以证明本发明的合成方法是一个多么一般的合成方法。

[0134] 把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (5g, 0.02mole) 加到 KF (1.2g, 0.02mole) 和无水二甘醇二甲醚 (10ml) 的混合物中,在 20℃ 下搅拌 4 小时。

[0135] ¹⁹F NMR 分析表明,该反应混合物含有 7.7% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ (六氟异丁烯)。加入更多的 KF (2.4g),得到的混合物在 20℃ 下搅拌 16 小时。该反应混合物蒸馏得到 2.5g (73.5%) 六氟异丁烯。

[0136] 实施例 21

[0137] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 与氯化物的反应

[0138] 在 10℃ 下,逐渐地把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ (9g, 0.028mole) 加到无水 LiCl (2.5g, 0.059mole) 和无水二甘醇二甲醚 (20ml) 的搅拌混合物中。加完后 15 分钟反应混合物含有两种异构体 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2$ 和 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CF}_2\text{Cl}$, 其比 79 : 14 (采用 GC-MS 和 ¹⁹F NMR 分析)。该反应混合物再在 20℃ 搅拌 30 分钟。 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2$ 与 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CF}_2\text{Cl}$ 异构体比增加到 90 : 3。该反应混合物再在 20℃ 下保持两天,得到 4g (73%) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2$, 沸点 85-87℃。这个实施例表明二氟代硫酸酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 与氯离子的变化与氟代硫酸酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 的类似。较长的反应时间促进生成亚甲基异构体,超过生成二氟亚甲基异构体。

[0139] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2$: ¹H NMR : δ 6.46 宽 s(CH₂)。 ¹⁹F NMR : δ -26.5(s, CF₂Cl)。 MS(m/z, 核素, 强度 %) : 196[M]⁺(0.2) ; 177[M-F]⁺(2.6) ; 161[M-Cl]⁺(100) ; 141[M-HClF]⁺(0.4) ; 126[M-2Cl]⁺(11.4) ; 111[M-CF₂Cl]⁺(23.8) ; 93[C₃F₃]⁺(7.3) ; 85[CF₂Cl]⁺(32.3) ; 75[CF₂ = C = CH]⁺(59) ; 57[CF = C = CH₂]⁺(245.4) ; 49[CH₂Cl]⁺(26)。

[0140] $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CF}_2\text{Cl}$: ¹H NMR : δ 3.85 宽 s(CH₂Cl)。 ¹⁹F NMR : δ -29.5(dd, CF₂Cl) ; -6.5(t, ¹F) ; -0.4(t, ²F) ; J(CF₂Cl-¹F) = 34Hz 和 J(CF₂Cl-²F) = 9Hz。注 : ¹F 代表对于氯甲基基团顺式的氟乙烯。 ²F 代表对于氯甲基基团反式的氟乙烯。

[0141] MS(m/z, 核素, 强度 %) : 196[M]⁺(2.4) ; 177[M-F]⁺(1.7) ; 161[M-Cl]⁺(100) ; 141[M-HClF]⁺(0.4) ; 126[M-Cl]⁺(11.4) ; 111[M-CF₂Cl]⁺(23.8) ; 93[C₃F₃]⁺(7.2) ; 85[CF₂Cl]⁺(32.3) ; 75[CF₂ = C = CH]⁺(59) ; 57[CF = C = CH₂]⁺(25.4) ; 49[CH₂Cl]⁺(26)。

[0142] 实施例 22

[0143] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ 与碘化物的反应

[0144] 在 10℃ 与搅拌下,逐渐地把 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F})_2$ (15g, 0.046mole) 加到无水 NaI (16.5g, 0.055mole) 和无水环丁酮 (20ml) 的混合物中。该反应混合物在 20℃ 搅拌 20

分钟,然后倒入水中。分离有机层,先用碳酸氢钠水溶液洗涤,再用水洗涤,然后用 MgSO_4 干燥。蒸馏得到 $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{I})\text{CF}_2\text{I}$ (7.9g, 57%), 在 5mmHg 的沸点 58–59°C。尽管无任何亚甲基异构体,但发现在这些反应条件下的 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_2\text{I})\text{CF}_2\text{I}$, 使用氯化物作为亲核试剂的实验 (实施例 20) 表明,可以改变实施例 17 的反应条件,时间控制亚甲基与二氟亚甲基异构体的比。简单实验应该能够确定碘化物作为亲核试剂得到更大量的亚甲基异构体的条件。

[0145] ^1H NMR: δ 3.2 宽 s (CH_2I)。 ^{19}F NMR: δ -39.9 (dd, CF_2I); -9.5 (t, ^2F); -2.1 (宽 s, ^1F); $J(\text{CF}_2\text{I}-^1\text{F}) = 8\text{Hz}$ 和 $J(\text{CF}_2\text{I}-^2\text{F}) = 23\text{Hz}$ 。注: ^1F 代表对于碘甲基基团顺式的氟乙烯。 ^2F 代表对于碘甲基基团反式的氟乙烯。 MS (m/z, 核素, 强度 %): 253 [$\text{M}-\text{I}$] $^+$ (83.7); 177 [CF_2I] $^+$ (2); 141 [CH_2I] $^+$ (1.6); 127 [I] $^+$ (31.4); 126 [$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$] $^+$ (63.7); 100 [C_2F_4] $^+$ (3.4); 75 [C_3HF_2] $^+$ (100); 69 [CF_3] $^+$ (2.3); 31 [CF] $^+$ (48)。

[0146] 实施例 23

[0147] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与氰化物的反应

[0148] 在 10°C, 逐渐地把氰化钠 (2.4g, 0.04mole) 加到在无水乙腈 (15ml) 中的 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (10g, 0.04mole) 中。该反应混合物在 15°C 下搅拌 4 小时, 然后倒入水中。分离有机层, 用水洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。蒸馏得到化合物的混合物 (3.5g, 50%, 沸点 120–122°C): $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CN}$ (93%) 和 $\text{NC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (7%)。

[0149] $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CN}$: ^1H NMR: δ 2.74 dd (CH_2)。 ^{19}F NMR: δ -15.1 dd (^3F); -3.8 dtq (^2F); $J(^1\text{F}-^2\text{F}) = 21.5\text{Hz}$; $J(^1\text{F}-^3\text{F}) = 12\text{Hz}$; $J(^3\text{F}-^2\text{F}) = 11.5\text{Hz}$; $J(^2\text{F}-\text{CH}_2) = 2.5$; $J(^1\text{F}-\text{CH}_2) = 2.5\text{Hz}$ 。 MS (m/z, 核素, 强度 %): 171 [M] 130; 152 [$\text{M}-\text{F}$] $^+$ (25); 102 [$\text{M}-\text{CF}_3$] $^+$ (100); 75 [$\text{F}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}$] $^+$ (25); 69 [CF_3] $^+$ (40)。注: ^1F 代表三氟甲基基团非氟。 ^2F 代表对于三氟甲基基团顺式的氟乙烯。 ^3F 代表对于三氟甲基基团反式的氟乙烯。尽管没有发现任何亚甲基异构体, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CN}$, 但使用氯化物作为亲核试剂的实验 (实施例 17) 表明, 可以改变实施例 17 的反应条件, 时间控制亚甲基与二氟亚甲基异构体的比。简单实验应该能够确定氰化物作为亲核试剂得到更大量的亚甲基异构体的条件。

[0150] $\text{NC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$: ^1H NMR: δ 2.39d (CH_2), 4.8m (CH); $J(\text{H}-\text{F}) = 7.5\text{Hz}$; $J(\text{H}-\text{CH}_2) = 5.5\text{Hz}$ 。 ^{19}F NMR: δ -9.1d (CF_3)。 MS (m/z, 核素, 强度 %): 172 [$\text{M}-\text{F}$] $^+$ (30); 122 [$\text{M}-\text{CF}_3$] $^+$ (100); 102 [$\text{M}-\text{CF}_3-\text{HF}$] $^+$ (50); 77 [$\text{F}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2$] $^+$ (50); 69 [CF_3] $^+$ (90)。

[0151] 实施例 24

[0152] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 与 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ 的聚合反应

[0153] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 是根据实施例 8 的方法制得的。75ml 不锈钢压力釜冷却到 $< -20^\circ\text{C}$, 往该压力釜装 11.6g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、10ml $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 溶剂和 10ml $\sim 0.17\text{M}$ 在 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中的 DP 引发剂。该压力釜冷却, 抽真空, 再装 $\sim 2\text{g}$ 偏氟乙烯 ($\text{CF}_2 = \text{CH}_2$)。压力釜在室温下振荡一夜。得到的混浊流体通氮气流干燥, 然后用真空泵干燥, 最后在 75°C 真空炉中干燥 66 小时, 得到 12.9g 白色聚合物。六氟苯的氟 NMR 发现聚合物组成是 53.4mole% 偏氟乙烯和 46.6mole% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 。在 25°C 六氟苯的固有粘度是 0.116dL/g。把 0.5g 聚合物溶于 3g H Galden ZTTM 85 溶剂 [$\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{H}$] 中, 使用 0.45 μm PTFE 注射器过滤器 (Whatman Autovial[®]) 过滤掉混浊物, 蒸去溶剂, 再在 75°C 真空炉中干燥 16 小时。Tg 这时是 47°C (10°C/min, N_2 , 第二次加热)。

[0154] 溶液制备:将 2g 聚合物与 18g H Galden ZT™ 85 溶剂一起滚压制备混浊液。首先通过 0.45 μm 玻璃纤维微纤维注射器过滤器 (Whatman Autovial™) 中色层硅胶床进行过滤,以 15000rpm 离心分离,最后再通过 0.2 μm PTFE 注射器过滤器 (Gelman Acrodisc CR) 过滤。在载玻片上蒸发 119.2mg 这种溶液得到透明薄膜,称重 8.5mg (溶液-7 重量%固体)。

[0155] 实施例 25

[0156] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 与 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ 的聚合反应

[0157] 根据实施例 7 的方法制备 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 。往冷却到 $< -20^\circ\text{C}$ 的 110ml 不锈钢压力釜中装入 26g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 、25ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 溶剂和 10ml ~ 0.17M 在 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中的 DP 引发剂。压力釜冷却,抽真空,再装入 ~ 5g 偏氟乙烯 ($\text{CF}_2 = \text{CH}_2$)。压力釜在室温下振荡一夜。得到的粘稠流体在氮气下进行干燥,然后用真空苯干燥,最后在 75°C 真空炉中干燥 88 小时,得到 26.7g 白色聚合物。在六氟苯中氟 NMR 测定发现聚合物组成是 51mole% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 和 49mole% $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 。

[0158] DSC, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 第 2 次加热,没有检测 T_g 也没有检测 T_m 。

[0159] 固有粘度,六氟苯, 25°C :0.083

[0160] 溶液制备:2g 聚合物与 18g H Galden™ ZT 85 溶剂滚压后再通过 0.45 μm 玻璃纤维微纤维注射器过滤器 (Whatman Autovial™),制备透明无色溶液。