



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 252 210** (13) **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 51/58, 51/60, 67/287,
59/315, 69/708, 69/63, 43/178,
67/14, 67/307**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002107994/04, 30.08.2000
(24) Дата начала действия патента: 30.08.2000
(30) Приоритет: 31.08.1999 JP 11/246154
12.07.2000 JP 2000/211722
(43) Дата публикации заявки: 27.11.2003
(45) Опубликовано: 20.05.2005 Бюл. № 14
(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5466877 A, 14.11.1995. JP 02-
311438 A2, 27.12.1990. US 5674949 A,
07.10.1997. K. Murata et al. The Termal
Decomposition of Perfluoroester. J. Am.
Chem. Soc. 1998, v.120, n. 28, p. 7117-7118.
RU 2043328 C1, 10.09.1995.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 01.04.2002
(86) Заявка РСТ:
JP 00/05888 (30.08.2000)
(87) Публикация РСТ:
WO 01/16085 (08.03.2001)
Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой

(72) Автор(ы):
ОКАЗОЕ Такаси (JP),
БАТАНАБЕ Кунио (JP),
ИТО Масахиро (JP),
СИРАКАВА Дайсуке (JP),
ТАТЕМАЦУ Син (JP)
(73) Патентообладатель(ли):
АСАХИ ГЛАСС КОМПАНИ, ЛИМИТЕД (JP)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ VIS-ДИХЛОРФТОРАНГИДРИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому способу получения производного vis-дихлорфторангидрида, использующегося в качестве промежуточного соединения для получения исходного мономера для фторированных полимеров, с хорошим выходом из легко доступного исходного вещества. Способ включает фторирование приведенного ниже соединения (I) в жидкой фазе с получением приведенного ниже соединения (II), и расщепление сложноэфирной связи соединения (II) осуществляют в газовой фазе в отсутствие растворителя с получением приведенного ниже соединения (III) или приведенного ниже соединения (IV):

(R^{H1}-E^{H1}-)CR^{H2}R^{H3}CH₂-OCOR^{HB} (I),
(CF₂CICFCl-E^{F1}-)CR^{F2}R^{F3}CF₂-OCOR^{FB} (II),
(CF₂CICFCl-E^{F1}-)CR^{F2}R^{F3}COF(III), FCOR^{FB} (IV),
где R^{H1}: CX¹X²CICX³Cl- или CCIX⁴=CCl-, где каждая из групп X¹-X⁴ представляет собой атом водорода; R^{H2}, R^{H3}: каждый независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, разветвленную или неразветвленную, необязательно содержащую один или более атомов кислорода; E^{H1}: алкиленовая группа, необязательно содержащая один или более атомов кислорода; E^{F1}: E^{F1} представляет группу, соответствующую E^{H1}, где перфторалкиленовая группа необязательно содержит один или более

атомов кислорода; R^{HB} , R^{FB} : одинаковые группы и представляют перфторалкильную группу, разветвленную или неразветвленную, необязательно содержащую атом хлора и необязательно содержащую один или более атомов кислорода; R^{F2} представляет собой фторированную группу R^{H2} , R^{F3} представляет собой фторированную группу R^{H3} , при условии,

что R^{F2} представляет собой фторированную группу R^{H2} , R^{F3} представляет собой фторированную группу R^{H3} , т.е. R^{F2} или R^{F3} представляют группу, соответствующую R^{H2} или R^{H3} , соответственно, в которых, по меньшей мере, один атом водорода фторирован. Изобретение также относится к новым соединениям, указанным в формуле изобретения. 2 н. и 9 з.п. ф-лы.

RU 2 2 5 2 2 1 0 C 2

RU 2 2 5 2 2 1 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 252 210** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 51/58, 51/60, 67/287,
59/315, 69/708, 69/63, 43/178,
67/14, 67/307**

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002107994/04, 30.08.2000**

(24) Effective date for property rights: **30.08.2000**

(30) Priority: **31.08.1999 JP 11/246154
12.07.2000 JP 2000/211722**

(43) Application published: **27.11.2003**

(45) Date of publication: **20.05.2005 Bull. 14**

(85) Commencement of national phase: **01.04.2002**

(86) PCT application:
JP 00/05888 (30.08.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/16085 (08.03.2001)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. G.B. Egorovoj**

(72) Inventor(s):

**OKAZOE Takasi (JP),
VATANABE Kunio (JP),
ITO Masakhiro (JP),
SIRAKAVA Dajsuke (JP),
TATEMATsU Sin (JP)**

(73) Proprietor(s):

ASAKHi GLASS KOMPANI, LIMITED (JP)

(54) METHOD FOR PRODUCTION OF VIC-DICHLOROFLUOROANHYDRIDE

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, in particular polymers.

SUBSTANCE: invention relates to new method for production of vic-dichlorofluoroanhydride useful as intermediate of starting monomer for fluorinated polymers with good yield from available raw material. Claimed method includes fluorination of starting material (I): $(R^{H1}-E^{H1})-CR^{H2}R^{H3}CH_2-OCOR^{HB}$ in liquid phase to form compound of formula (II): $(CF_2ClCFCl-E^{F1})-CR^{F2}R^{F3}CF_2-OCOR^{FB}$; ester bond splitting of formula (II) in gaseous phase under solvent absence to form compound of formula (III): $(CF_2ClCFCl-E^{F1})-CR^{F2}R^{F3}COF$ or compound of formula (III) and compound of formula (IV): $FCOR^{FB}$, wherein R^{H1} is $CX^1X^2CICX^3Cl-$ or $CCIX^4=CCl$, wherein each X^1-X^4 independently is hydrogen;

R^{H2} and R^{H3} independently are hydrogen or linear or branched alkyl, optionally substituted with one or more oxygen; E^{H1} is alkylene, optionally substituted with one or more oxygen; $E^{F1} = E^{H1}$ wherein perfluoroalkylene group is optionally substituted with one or more oxygen; $R^{HB} = R^{FB}$ and are linear or branched perfluoroalkyl group, optionally substituted with chlorine one or more oxygen; R^{F2} is fluorinated R^{H2} ; R^{F3} is fluorinated R^{H3} ; with the proviso, that R^{F2} is fluorinated R^{H2} ; R^{F3} is fluorinated R^{H3} , i.e. R^{F2} and R^{F3} represent R^{H2} or R^{H3} with at least one fluorinated hydrogen. Also disclosed are new compounds, represented in claims of invention.

EFFECT: new intermediates useful in polymer fluorination.

11 cl, 7 ex

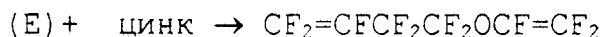
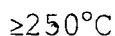
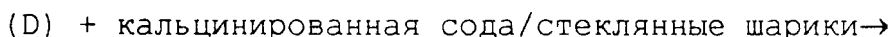
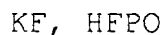
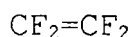
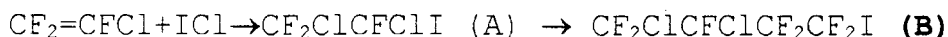
Область техники

Настоящее изобретение относится к новому способу получения производного фторангидрида кислоты, имеющего *vis*-дихлорструктуру, которое полезно в качестве промежуточного соединения для получения исходного мономера для фторированных полимеров.

Уровень техники

Соединение, содержащее перфторалкильную цепь, имеющую *vis*-дихлорструктуру (структуру, в которой один атом хлора связан с каждым из двух соседних атомов углерода) на конце молекулы, и содержащее фторкарбонильную группу (-COF), является полезным в качестве промежуточного соединения для получения вещества - мономера, фторированного полимера или фторполимеров. Например, соединение, содержащее группу -CF₂ClCFCl, может быть подвергнуто взаимодействию с цинком и затем подвергнуто дехлорированию с получением производного фторангидрида, содержащего перфторвинильную группу (CF₂=CF-). Перфторвинильная группа такого соединения представляет собой группу, которая способна к полимеризации и, таким образом, путем полимеризации таких соединений могут быть получены различные фторированные полимеры. Образующиеся при этом фторированные полимеры представляют собой ценные полимеры, обладающие высокой теплостойкостью и химической стойкостью.

Среди упомянутых выше фторированных полимеров, например, гомополимер перфтор(3-бутенилвинилового простого эфира) [CF₂=CFCF₂CF₂OCF=CF₂] используется в различных областях в качестве прозрачного фторированного полимера. Мономер такого фторированного полимера, перфтор(3-бутенилвиниловый простой эфир), обычно получают, используя следующую схему синтеза:



А именно, CF₂=CFCl подвергают взаимодействию с хлористым иодом с образованием соединения (A), которое подвергают взаимодействию с тетрафторэтиленом, получая при этом соединение (B), которое подвергают взаимодействию с дымящей серной кислотой, получая при этом соединение (C). Далее, соединение (C) подвергают взаимодействию с гексафторпропиленоксидом (HFPO) в присутствии фторида щелочного металла, такого как KF и т.п., с получением соединения (D), которое нагревают, по меньшей мере, до 250°C в присутствии кальцинированной соды или стеклянных шариков для того, чтобы получить соединение (E), которое подвергают взаимодействию с цинком, получая при этом после дехлорирования перфтор(3-бутенилвиниловый простой эфир).

Такому общепринятому способу получения перфтор(3-бутенилвинилового эфира) и т.д. присущ недостаток, заключающийся в том, что на стадии получения соединения (A) наряду

с соединением (A) образуется изомер, CF_2ICFCl_2 . Количество изомера трудно контролировать. Кроме того, общепринятый способ получения экономически невыгоден, поскольку он включает много реакционных стадий, и используемые для его осуществления исходные вещества являются дорогими. В дополнение к этому имеются сложные

проблемы, например, такие как коррозия аппаратуры и сложность обращения с реагентами, возникающие вследствие использования хлористого иода и дымящей серной кислоты и т.д.

С другой стороны, в качестве способа фторирования всех C-H связей с образованием C-F связей в углеводородном соединении известны способы прямого фторирования с использованием элементарного фтора (далее обозначается как прямое фторирование) и способ фторирования с использованием продукта, полученного электролизом фтористого

водорода в электролитической ячейке (также называемый как электрохимическое фторирование). В качестве прямого фторирования известен метод фторирования в газовой фазе (далее обозначается как газофазная реакция) и метод фторирования в жидкой фазе (далее обозначается как жидкофазная реакция).

Также известен способ получения производного фторангидрида путем термического разложения производного перфторированного сложного эфира, содержащего, по меньшей мере, 16 атомов углерода. Сообщалось, что такое производное фторангидрида может быть получено путем использования в качестве его исходного материала производного сложного углеводородного эфира, имеющего соответствующий углеродный скелет, и путем прямого

фторирования такого соединения с использованием элементарного фтора в жидкой фазе (J. Am. Chem. Soc., 120, 7117 (1998)).

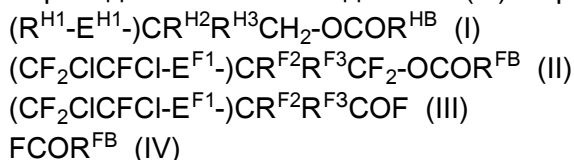
Также был предложен способ взаимодействия сложного перфторалкилового эфира, не содержащего атома хлора, в присутствии нуклеофила и растворителя с образованием при этом перфторированного фторангидрида (патент США 5466877).

Однако обычно не указывалось и не предполагалось, что фторангидрид, имеющий vic-дихлорструктуру, такой как перфтор(3,4-дихлорбутилвиниловый простой эфир), который является предшественником перфтор(3-бутенилвинилового простого эфира), мог быть получен методом прямого фторирования или реакцией электрохимического фторирования, о которых сообщалось выше.

Целью настоящего изобретения является создание способа получения фторангидрида (III), имеющего vic-дихлорструктуру, такого как перфтор(3,4-дихлорбутилвиниловый простой эфир), который является предшественником перфтор(3-бутенилвинилового простого эфира), причем способ должен быть непродолжительным и позволять использовать недорогое и доступное сырье. Обычно такой способ был экономически невыгоден, поскольку он требовал большого числа реакционных стадий и дорогих исходных веществ, осуществление способа было связано со значительными проблемами, такими как коррозия аппаратуры и сложность обращения с реагентами, возникающие вследствие использования хлористого иода и дымящей серной кислоты и т.д.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ получения производных vic-дихлорфторангидрида, включающий фторирование приведенного ниже соединения (I) в жидкой фазе с получением приведенного ниже соединения (II) и расщепление сложноэфирной связи соединения (II) с получением приведенного ниже соединения (III) или приведенного ниже соединения (III) и приведенного ниже соединения (IV):



где R^{H1} : $CX^1X^2ClCX^3Cl-$ или $CClX^4=CCl-$, где каждая из групп X^1-X^4 представляет независимо атом водорода или атом фтора,

R^{H2} , R^{H3} : каждый независимо представляет собой атом водорода, атом фтора, одновалентную насыщенную углеводородную группу, одновалентную насыщенную галогеноуглеводородную группу; содержащую гетероатом одновалентную насыщенную

углеводородную группу или содержащую гетероатом одновалентную насыщенную галогеноуглеводородную группу,

E^{H1} : двухвалентная связывающая группа или простая связь,

E^{F1} : группа, соответствующая E^{H1} , и, когда E^{H1} представляет собой простую связь, E^{F1} является простой связью, и, когда E^{H1} представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую один или более атомов водорода, E^{F1} является группой, соответствующей E^{H1} , где, по меньшей мере, один атом водорода фторирован, и, когда E^{H1} представляет собой двухвалентную связывающую группу, не содержащую атома водорода, E^{F1} является такой же группой как E^{H1} ,

R^{HB} : одновалентная насыщенная углеводородная группа, одновалентная насыщенная галогеноуглеводородная группа, содержащая гетероатом одновалентная насыщенная углеводородная группа или содержащая гетероатом одновалентная насыщенная галогеноуглеводородная группа,

R^{F2} , R^{F3} , R^{FB} : R^{F2} представляет собой фторированную группу R^{H2} , R^{F3} представляет собой фторированную группу R^{H3} , R^{FB} представляет собой фторированную группу R^{HB} , при условии, что, когда в группах R^{H2} , R^{H3} или R^{HB} присутствует один или более атомов водорода, R^{F2} , R^{F3} или R^{FB} представляет группу, соответствующую R^{H2} , R^{H3} или R^{HB} , соответственно, где, по меньшей мере, один атом водорода фторирован, и, когда в группах R^{H2} , R^{H3} или R^{HB} не присутствует атом водорода, R^{F2} , R^{F3} или R^{FB} является группой, соответствующей R^{H2} , R^{H3} или R^{HB} , соответственно.

Согласно настоящему изобретению фторангидрид (III), имеющий *vis*-дихлорструктуру, может быть получен коротким способом и с хорошим выходом из соединения (I), которое доступно по невысокой цене, что подробно описано ниже.

Способ по настоящему изобретению не связан с такими сложными проблемами, как коррозия аппаратуры и сложность обращения с реагентами, поскольку не используются хлористый иод и дымящая серная кислота и т.д.

Кроме того, также предлагается непрерывный способ получения фторангидрида (III), имеющего *vis*-дихлорструктуру, в котором соединение (IV), получаемое вместе с фторангидридом (III), рециркулируют на стадию обработки исходного вещества.

Кроме того, предлагаются новые промежуточные соединения, образующиеся на различных стадиях способа по настоящему изобретению.

Наилучший способ осуществления изобретения

[Объяснение терминов, используемых в изобретении]

В настоящем описании одновалентная насыщенная углеводородная группа может представлять собой структуру с неразветвленной цепью, разветвленную структуру, циклическая структура (то есть циклоалкильная группа) означает органическую группу или структуру, содержащую частично циклическую структуру. Число атомов углерода в одновалентной насыщенной углеводородной группе составляет предпочтительно от 1 до 20, особенно предпочтительно от 1 до 10.

В настоящем описании атом галогена может представлять собой атом фтора, атом хлора, атом брома или атом иода, причем атом фтора, атом хлора или атом брома является предпочтительным.

Кроме того, в настоящем описании "галогено" означает, что, по меньшей мере, один атом водорода в группе замещен, по меньшей мере, одним атомом галогена, выбранным из атома фтора, атома хлора, атома брома и атома иода. В галогеногруппе может присутствовать или отсутствовать атом водорода. Термин "фторо" и т.д. объясняется таким же образом.

Термин "частично галогено" означает, что в группе галогеногруппы присутствует атом водорода, который не замещен атомом галогена. Термины "частично фторо" и "перфторо" и т.д. объясняются аналогично.

В настоящем описании одновалентная галогеноуглеводородная группа может представлять собой группу, содержащую, по меньшей мере, один атом водорода в

вышеуказанной одновалентной насыщенной углеводородной группе, замещенную атомом галогена. Атом галогена в одновалентной галогеноуглеводородной группе предпочтительно представляет собой атом фтора, атом хлора или атом брома. В качестве такого атома галогена в одновалентной галогеноуглеводородной группе особенно предпочтителен
 5 единственный атом фтора или атом фтора и атом галогена, отличный от атома фтора. В качестве конкретных примеров таких групп могут быть упомянуты группы, раскрытые в следующих ниже примерах соединений.

В настоящем описании в качестве содержащей гетероатом одновалентной насыщенной углеводородной группы может быть указана одновалентная насыщенная углеводородная
 10 группа, в которой гетероатом или группа, содержащая гетероатом, не претерпевают изменений при проведении реакции фторирования. Особенно предпочтительной является группа, которая содержит двухвалентный гетероатом или двухвалентную гетероатомную группу, которые не претерпевают изменений при проведении реакции фторирования вышеуказанной одновалентной насыщенной углеводородной группы.

В качестве двухвалентного гетероатома, который не претерпевает изменений при проведении реакции фторирования, предпочтительным является эфирный атом кислорода и двухвалентная гетероатомная группа, которая не претерпевает изменений при
 15 проведении реакции фторирования, может представлять собой $-C-C(=O)-C-$, $-C-SO_2-C-$ и т.д.

Одновалентная насыщенная углеводородная группа, которая содержит гетероатом, предпочтительно представляет собой алкильную группу, содержащую эфирный атом
 20 кислорода, группу, содержащую эфирный атом кислорода между атомами углерод-углерод в циклоалкильной группе, или одновалентную насыщенную углеводородную группу, которая содержит эфирный атом кислорода между атомами углерод-углерод в
 25 циклоалкильной группе.

Кроме того, одновалентная насыщенная галогеноуглеводородная группа, которая содержит гетероатом, может представлять собой группу, содержащую, по меньшей мере, один атом водорода в вышеуказанной одновалентной насыщенной углеводородной группе,
 30 которая содержит гетероатом, замещенный атомом галогена, при этом могут быть упомянуты галогено(алкоксиалкильная) группа или галогеноалкоксильная группа.

[Пояснения относительно соединения (I)]

В соединении (I) R^{H1} представляет собой $CX^1X^2CICX^3CI-$ или $CCIX^4=CCI-$ (при условии, что X^1-X^4 независимо представляет атом водорода или атом фтора), и все из
 35 X^1-X^4 предпочтительно представляют собой атом водорода, с учетом доступности исходных веществ и экономичности способа по настоящему изобретению.

E^{H1} представляет собой простую связь, где R^{H1} и атом углерода, связывающий R^{H2} и R^{H3} , непосредственно соединены. Когда E^{H1} представляет собой двухвалентную связывающую группу, двухвалентная насыщенная углеводородная группа,
 40 двухвалентная насыщенная галогеноуглеводородная группа, двухвалентная содержащая гетероатом насыщенная углеводородная группа или двухвалентная содержащая гетероатом насыщенная галогеноуглеводородная группа является предпочтительной. Двухвалентная связывающая группа может представлять собой структуру с прямой цепью, структуру с разветвленной цепью или структуру, содержащую циклическую структуру.

Структуры R^{H2} и R^{H3} могут быть подходящим образом модифицированы в зависимости от структуры целевого соединения, и предпочтительно R^{H2} и R^{H3} представляют атом
 45 водорода, алкильную группу, галогеноалкильную группу, содержащую гетероатом алкильную группу или содержащую гетероатом галогеноалкильную группу, в зависимости от их доступности. Поскольку атом фтора может быть введен в R^{H2} и R^{H3} путем реакции фторирования, описанной ниже, группа, содержащая атом галогена, отличный от атома
 50 фтора, является предпочтительной по экономическим соображениям, когда R^{H2} и R^{H3} представляют собой галогеногруппы.

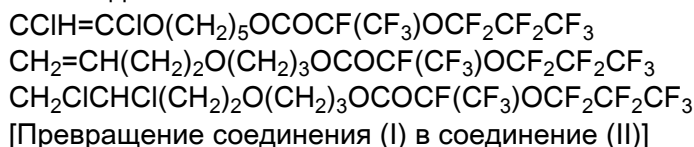
E^{H1} , R^{H2} и R^{H3} подходящим образом выбирают из структур, соответствующих целевому

соединению (III), соответственно, и предпочтительно представляют собой группу, не содержащую атом фтора, с точки зрения доступности и экономической целесообразности и т.д. осуществления способа получения. Кроме того, E^{H1} предпочтительно представляет собой алкиленовую группу или содержащую гетероатом алкиленовую группу и R^{H2} и R^{H3} предпочтительно представляют собой атом водорода или содержащую гетероатом алкильную группу.

Структура R^{HВ} предпочтительно подбирается так, чтобы соединение (I) было легко растворимо в жидкой фазе, которую необходимо использовать во время фторирования. R^{HВ} предпочтительно представляет собой галогеноалкильную группу и галогено(содержащую гетероатом алкильную) группу, более предпочтительно представляет группу, содержащую атом фтора в качестве основного атома, среди которых особенно предпочтительна перфторалкильная группа, перфтор(частично хлорированная алкильная) группа, перфтор(содержащая гетероатом алкильная) группа или перфтор(частично хлорированная (содержащая гетероатом алкильная)) группа. R^{HВ} особенно предпочтительно представляет собой группу, содержащую атом фтора в качестве основного атома, так как соединение (I) является достаточно растворимым в жидкой фазе и фторирование соединения (I) может быть проведено в гомогенной фазе во время фторирования соединения (I) в жидкой фазе.

Кроме того, содержание фтора в соединении (I) (доля атомов фтора в молекуле) предпочтительно модифицируется в зависимости от вида жидкой фазы, которую необходимо использовать при фторировании. Обычно нижний предел содержания фтора (соотношение атомов фтора и молекулярной массы соединения) предпочтительно составляет 10% по массе, особенно предпочтительно 30% по массе, а верхний предел предпочтительно составляет 86% по массе, особенно предпочтительно 80% по массе. Молекулярная масса соединения (I) предпочтительно составляет от 300 до 1000, в соответствии с чем реакция в газовой фазе может быть подавлена и реакция в жидкой фазе может быть проведена мягко во время реакции фторирования. Если молекулярная масса слишком мала, то соединение (I) имеет тенденцию быть легко летучим, и является вероятным, что во время реакции фторирования в жидкой фазе может происходить реакция разложения в газовой фазе. С другой стороны, если молекулярная масса слишком велика, то очистка соединения (I) может быть затруднена.

В качестве соединения (I) могут быть упомянуты следующие различные известные и новые соединения:



Согласно настоящему изобретению соединение (I) подвергают фторированию в жидкой фазе. В качестве метода фторирования в жидкой фазе может быть указан метод фторирования соединения (I) с использованием элементарного фтора в растворителе (метод фторирования-1) или электрохимическое фторирование (метод фторирования-2), среди которых предпочтительным является метод фторирования-1.

Когда фторирование проводят с использованием метода фторирования-2, предпочтительно, чтобы соединение (I) было растворено в безводной фтористоводородной кислоте с получением раствора и раствор был подвергнут электролизу в электролитической ячейке для фторирования соединения (I) с образованием соединения (II).

Когда фторирование проводят с использованием метода фторирования-1, соединение (I) и газообразный фтор взаимодействуют в растворителе (далее обозначается как растворитель 1) с образованием соединения (II). В качестве газообразного фтора может быть использован 100%-ный газообразный фтор или газообразный фтор, разбавленный инертным газом. В качестве инертного газа предпочтительными являются газообразный азот и газообразный гелий, газообразный азот является особенно предпочтительным по

экономическим причинам. Количество газообразного фтора в газовой смеси инертного газа и газообразного фтора предпочтительно составляет, по меньшей мере, 5 об.% с точки зрения эффективности и особенно предпочтительно от 5 до 30 об.%, так как могут быть предотвращены отделение атома хлора и миграция атома хлора.

5 Растворитель 1, который необходимо использовать для осуществления способа фторирования-1, предпочтительно представляет собой растворитель, который не содержит С-Н связь и который обязательно содержит С-Ф связь. Кроме того, предпочтительным является использование перфторалкана или органического растворителя, полученного путем перфторирования известного органического растворителя, содержащего в своей
10 структуре, по меньшей мере, один атом, выбранный из атома хлора, атома азота и атома кислорода. Кроме того, в качестве растворителя 1 предпочтительно использовать растворитель, который обеспечивает высокую растворимость соединения (I), и особенно предпочтительно использовать растворитель, который способен растворить, по меньшей мере, 1% по массе соединения (I), в особенности растворитель, который способен
15 растворить, по меньшей мере, 5% по массе соединения (I).

Примерами растворителя 1 могут являться соединение (II), соединение (III), соединение (IV), перфторалканы (такие как FC-72), простые перфторэфир (такие как FC-75, FC-77), простые перфторполиэфир (такие как имеющие торговые наименования KRYTOX, FOMBLIN, GALDENE и DEMNUM), хлорфторуглероды (торговое
20 наименование FLONLUBE), простые хлорфторполиэфир, перфторалкиламины (такие как перфтортриалкиламин) и инертные жидкости (торговое наименование FLUORINERT). Среди прочих в качестве растворителя 1 предпочтительными являются перфтортриалкиламин или соединение (II). В частности, когда используют соединение (II), в качестве преимущества может быть отмечено, что обработка после проведения реакции
25 будет облегчена. Количество растворителя 1 является предпочтительно, по крайней мере, 5-кратным по массе, предпочтительно от 10 до 100-кратным по массе по отношению к соединению (I).

Тип реакции в случае реакции фторирования, используемой в методе фторирования-1, предпочтительно представляет собой систему периодического действия или систему
30 непрерывного действия. Система непрерывного действия, которая будет описана далее, является предпочтительной, в особенности с точки зрения выхода реакции и селективности, и среди них непрерывная система (2) является особенно предпочтительной. Кроме того, в тех случаях, когда реакция осуществляется с использованием системы периодического действия или системы непрерывного действия,
35 газообразный фтор может быть разбавлен инертным газом, таким как газообразный азот.

[Система непрерывного действия (1)]

В реактор загружают соединение (I) и растворитель 1 и начинают перемешивание. Это представляет способ взаимодействия при предварительно заданной температуре реакции и давлении реакции, при непрерывной подаче газообразного фтора.

40 [Система непрерывного действия (2)]

В реактор загружают растворитель 1 и начинают перемешивание. Это представляет способ подачи соединения (I), растворителя 1 и газообразного фтора при предварительно заданных температуре реакции и давлении реакции, при предварительно заданном молярном соотношении непрерывно и одновременно.

45 В системе непрерывного действия (2) соединение (I), когда осуществляется его подача, может быть разбавлено или не разбавлено растворителем 1. Кроме того, в системе непрерывного действия (2), когда соединение (I) разбавлено растворителем, предпочтительно доводить количество растворителя 1 до, по меньшей мере, 5-кратного количества по массе относительно соединения (I), особенно предпочтительно до, по
50 меньшей мере, 10-кратного количества по массе относительно соединения (I).

Когда реакцию проводят с использованием системы периодического действия, предпочтительно подавать газообразный фтор таким образом, чтобы количество атомов фтора всегда превышало количество, эквивалентное по отношению к атомам водорода в

соединении (I), причем особенно предпочтительно, чтобы газообразный фтор использовался в таком количестве, чтобы оно превышало эквивалентное, по меньшей мере, в 1,5 раза (по меньшей мере, 1,5-кратное количеству в молях) по отношению к атомам водорода в соединении (I), с точки зрения селективности. Кроме того, когда реакция проводится с использованием системы непрерывного действия, предпочтительно непрерывно подавать газообразный фтор, для того чтобы количество атомов фтора превышало эквивалентное количество, относительно атомов водорода в соединении (I), и особенно предпочтительно непрерывно подавать газообразный фтор так, чтобы его количество превышало эквивалентное, по меньшей мере, в 1,5 раза (по меньшей мере, 1,5-кратное количеству в молях) по отношению к атомам водорода в соединении (I), с точки зрения селективности.

Температура реакции при проведении реакции фторирования методом-1 фторирования может варьироваться в зависимости от структуры E^{H1} и составляет предпочтительно, по меньшей мере, -60°C и не больше, чем температура кипения соединения (I). С точки зрения выхода реакции, селективности и эффективности промышленного синтеза температура реакции особенно предпочтительно составляет от -50 до $+100^{\circ}\text{C}$, наиболее предпочтительно от -20 до $+50^{\circ}\text{C}$, для предотвращения отделения и миграции атома хлора. Реакционное давление при проведении реакции фторирования особенно не ограничено, в частности, предпочтительно давление от атмосферного до 2 МПа (манометрическое давление, такое же давление применяется и далее), с точки зрения выхода, селективности и эффективности промышленного процесса.

Кроме того, для того чтобы осуществить метод-1 фторирования эффективно, предпочтительно добавлять в реакционную систему соединение, содержащее C-H связь, или проводить процесс при ультрафиолетовом облучении. Например, предпочтительно добавлять соединение, содержащее C-H связь, в реакционную систему или когда используют ультрафиолетовое излучение на последней стадии реакции фторирования. При использовании такого способа атомы водорода, которые обычно трудно фторировать, могут быть эффективно фторированы, и скорость реакции может быть заметно увеличена. Время ультрафиолетового излучения предпочтительно составляет от 0,1 до 3 часов.

Соединение, содержащее C-H связь, представляет собой органическое соединение, отличное от соединения (I), и особенно предпочтительным является ароматический углеводород. Особенно предпочтительными являются, например, бензол или толуол. Количество такого соединения, содержащего C-H связь, предпочтительно составляет от 0,1 до 10 мол.%, в особенности от 0,1 до 5 мол.%, по отношению к количеству атомов водорода в соединении (I).

Предпочтительно добавлять соединение, содержащее C-H связь, в реакционную систему в таком состоянии, когда присутствует элементарный фтор. Кроме того, когда добавляют соединение, содержащее C-H связь, является предпочтительным создавать повышенное давление в реакционной системе. В этом случае давление составляет предпочтительно от 0,01 до 5 МПа.

[Пояснения относительно соединения (II)]

В реакции фторирования соединения (I) образуется соединение (II). Атомы водорода группы R^{H1} в соединении (II) при проведении реакции фторирования будут замещаться атомами фтора, и когда R^{H1} представляет собой $\text{CClX}^4=\text{CCl}$ -, эта группа превратится в CF_2ClCFCl -, поскольку атомы фтора присоединятся по двойной связи.

Когда E^{H1} представляет собой простую связь, E^{F1} будет простой связью, и если E^{H1} представляет собой двухвалентную связывающую группу, не содержащую атом водорода, E^{F1} будет такой же группой, как и двухвалентная группа, и если E^{H1} представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую один или более атомов водорода, E^{F1} будет группой, в которой, по меньшей мере, один атом водорода фторирован. Например, если E^{H1} представляет собой пергалогеногруппу, E^{H1} и E^{F1} будут одинаковыми. Если E^{H1} представляет собой алкиленоаую группу или

группу, в которой эфирный атом кислорода располагается между углерод-углеродной связью алкиленовой группы, то E^{F1} будет представлять собой группу, в которой, по меньшей мере, один атом водорода в этих группах замещен атомом фтора. E^{F1} предпочтительно представляет собой перфторалкиленовую группу или

5 перфтор(содержащую гетероатом)алкиленовую группу.

Каждый из R^{F2} и R^{F3} предпочтительно независимо представляет собой атом фтора, частично галоген или пергалогено(одновалентную насыщенную углеводородную) группу, частично галоген или пергалогено(содержащую гетероатом одновалентную насыщенную

10 углеводородную) группу. Если в R^{H2} и R^{H3} отсутствует атом водорода, R^{F2} и R^{F3} являются такими же, как R^{H2} и R^{H3} , соответственно, поскольку R^{H2} и R^{H3} в этом случае не подвергаются фторированию. Если R^{H2} и R^{H3} содержат атом водорода (например, каждый из R^{H2} и R^{H3} является частично фторированной одновалентной насыщенной

15 углеводородной группой), каждый из R^{F2} и R^{F3} представляет собой группу, соответственно, в которой, по меньшей мере, один атом водорода в группе фторирован, и предпочтительно представляет собой перфторированную одновалентную насыщенную углеводородную

20 группу. Кроме того, если каждый из R^{H2} и R^{H3} является частично хлорированной одновалентной насыщенной углеводородной группой, каждый из R^{F2} и R^{F3} представляет собой фторированную (частично хлорированную одновалентную насыщенную

углеводородную) группу, соответственно, в которой, по меньшей мере, один атом водорода в группе фторирован, и особенно предпочтительной является перфтор(частично хлоралкильная) группа.

R^{F2} и R^{F3} предпочтительно представляют собой атом фтора, одновалентную насыщенную перфторуглеводородную группу или перфторалкокисьную группу.

25 R^{FB} представляет собой группу, соответствующую R^{HB} , и R^{FB} будет такой же, как R^{HB} , когда R^{HB} представляет собой галогеногруппу. Когда R^{HB} представляет собой водородсодержащую группу, R^{FB} будет группой, в которой водород фторирован. R^{FB} предпочтительно представляет собой перфторалкильную группу или

30 перфтор(алкоксиалкильную) группу.

В случае жидкофазной реакции фторирования соединения (I) в качестве побочного продукта будет образовываться HF. Для удаления HF, образующегося в качестве

35 побочного продукта, предпочтительно вводить в реакционную систему поглотитель HF или осуществлять контактирование поглотителя HF с выходящим газом на выходе газа из реактора. В качестве поглотителя HF предпочтительным является основание, например, такое как фторид щелочного металла (например, фторид натрия и т.д.), и оно может быть

40 введено в реакционную систему. Поглотитель HF предпочтительно представляет собой фторид щелочного металла, особенно предпочтительным является NaF.

Когда поглотитель HF вводится в реакционную систему, его количество является

40 предпочтительно 1 - 20-кратным в мольном соотношении, более предпочтительно 1 - 5-кратным в мольном соотношении относительно суммарного количества атомов водорода, содержащихся в соединении (I). В том случае, когда поглотитель HF располагается на выходе реактора, предпочтительным является устанавливать: (1) конденсатор (предпочтительно, эксплуатируемый при температуре от 10°C до комнатной температуры,

45 особенно предпочтительно при температуре примерно 20°C), (2) уплотненный слой из поглотителя HF, такой как гранулы NaF, и (3) конденсатор (предпочтительно эксплуатируемый при температуре от -78 до +10°C, более предпочтительно от -30 до 0°C), расположенные последовательно в порядке (1) - (2) - (3). Кроме того, может быть установлена линия возврата жидкости для возвращения сконденсированной жидкости из

50 конденсатора (3) в реактор.

Неочищенный продукт, содержащий соединение (II), полученное реакцией фторирования, может быть использован на следующей стадии как таковой или может быть очищен до высокой степени чистоты. Метод очистки может, например, представлять собой метод перегонки неочищенного продукта при атмосферном давлении или пониженном

давлении.

[Превращение соединения (II) в соединение(III)/соединение (IV)]

Далее согласно настоящему изобретению соединение (III) и/или соединение (IV) получают путем расщепления сложноэфирной связи соединения (II). При осуществлении

5 способа получения согласно настоящему изобретению целевыми соединениями являются соединение (III), соединение (IV) или как соединение (III), так и соединение (IV).

Реакция расщепления сложноэфирной связи соединения (II) представляет собой реакцию образования двух $-COF$ -групп при разрушении $-CF_2OCO-$. Такую реакцию предпочтительно проводят путем реакции термического разложения или путем реакции

10 разложения, которую осуществляют в присутствии нуклеофила или электрофила.

Реакция термического разложения может быть проведена при нагревании соединения (II). Тип реакции термического разложения предпочтительно выбирают исходя из температуры кипения и стабильности соединения (II). Например, если соединение (II) такое, что легко испаряется, его подвергнут термическому разложению. Может быть

15 использован метод газофазного термического разложения, в котором соединение непрерывно разлагается в газовой фазе, и выходящий газ, содержащий полученное соединение (III), подвергается конденсации и выделению.

Температура реакции при осуществлении способа газофазного термического разложения составляет предпочтительно от 50 до 350°C, более предпочтительно от 50 до

20 300°C, особенно предпочтительно от 150 до 250°C. Далее, инертный газ, который непосредственно не связан с реакцией, может присутствовать в реакционной системе. В качестве такого инертного газа могут быть указаны, например, азот или диоксид углерода. Предпочтительным является добавлять инертный газ в количестве от 0,01 до 50 об.% по отношению к соединению (II). Если количество инертного газа велико, то выход

25 продукта может иногда снижаться.

С другой стороны, в случае, когда соединение (II) представляет собой соединение, которое трудно испаряется, является предпочтительным использовать метод жидкофазного термического разложения, согласно которому соединение нагревают в жидком состоянии в реакторе. Давление реакции в этом случае не лимитировано. В

30 обычном случае продукт, полученный при разложении сложного эфира, имеет более низкую температуру кипения, и предпочтительным является проводить взаимодействие, используя реактор, снабженный дистилляционной колонной, посредством чего продукт, имеющий более низкую температуру кипения, непрерывно выводится. В ином случае это может быть метод, согласно которому после завершения нагревания из реактора

35 выводится совместно весь продукт. Температура реакции для метода жидкофазного термического разложения составляет предпочтительно от 50 до 300 °C, особенно предпочтительно от 100 до 250°C.

Когда термическое разложение осуществляют посредством метода жидкофазного термического разложения, разложение можно проводить в отсутствие растворителя или в

40 присутствии растворителя (далее обозначается как растворитель-2). Выбор растворителя-2 особенно не ограничен, пока он не взаимодействует с соединением (II), а также смешивается с соединением (II) и не взаимодействует с продуктом. Далее, в качестве растворителя-2 предпочтительно выбирать растворитель, который легко отделяется во время очистки продукта. Конкретным примером растворителя-2 предпочтительно является

45 инертный растворитель, такой как перфтортриалкиламин или перфтордекалин, или трихлорфторуглеводород, особенно предпочтительно олигомер трихлорфторэтилена, имеющий высокую температуру кипения (например, с торговым наименованием FLONLUBE). Количество растворителя-2 составляет предпочтительно от 10 до 1000% по массе относительно соединения (II).

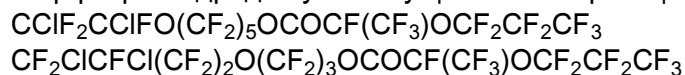
50 Далее, в случае, когда соединение (II) подвергают разложению путем взаимодействия с электрофилом или нуклеофилом в жидкой фазе, такое взаимодействие может осуществляться в отсутствие растворителя или в присутствии растворителя (далее обозначается как растворитель-3). Растворитель-3 предпочтительно является таким же,

как растворитель-2. Нуклеофил предпочтительно представляет собой фторид-анион (F^-), в особенности фторид-анион, полученный из фторида щелочного металла. Фторид щелочного металла предпочтительно представляет собой NaF, NaHF₂, KF или CsF. Среди них наиболее предпочтительным является NaF с точки зрения экономической

эффективности.

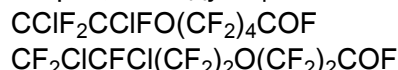
Когда используется нуклеофил, такой как F^- , F^- нуклеофильно присоединяется к карбонильной группе, присутствующей в сложноэфирной связи соединения (II), посредством чего будет отделяться $CF_2ClCFClE^{F1}CR^{F2}R^{F3}CF_2O^-$ и будет образовываться фторангидрид [соединение (IV)]. Из $CF_2ClCFClE^{F1}CR^{F2}R^{F3}CF_2O^-$ будет дополнительно отделяться F^- с образованием фторангидрида [соединение (III)]. Отделенный F^- таким же образом будет взаимодействовать с другой молекулой соединения (II). Соответственно, нуклеофил, который необходимо использовать на начальной стадии реакции, может присутствовать в каталитических количествах или может быть использован в избытке. А именно, количество нуклеофила, такого как F^- , составляет предпочтительно от 1 до 500 мол.%, особенно предпочтительно от 1 до 100 мол.%, наиболее предпочтительно от 5 до 50 мол.%, по отношению к соединению (II). Нижний предел температуры реакции составляет предпочтительно -30 °C, а верхний предел представляет предпочтительно температуру кипения растворителя-3 или соединения (II). Обычно температура реакции составляет предпочтительно от -20 до +250 °C. Этот метод также предпочтительно осуществляют, используя реактор, снабженный дистилляционной колонной.

В качестве соединения (II) могут быть указаны приведенные ниже новые соединения. Указанные ниже соединения могут привести к соответствующим производным *vis*-дихлорфторангидрида путем осуществления реакций, которые будут описаны в примерах.



Предпочтительно проводить реакцию разложения сложноэфирной связи в присутствии NaF. Реакция термического разложения может быть осуществлена при низкой температуре путем проведения разложения в присутствии NaF, посредством чего разложение соединения может быть предотвращено.

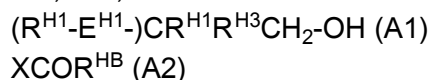
В качестве соединения (III) могут быть указаны соединения, описанные ниже в примерах, и следующие новые соединения



[Способ получения исходного вещества - соединения (I)]

Способ получения соединения (I) не ограничен и может быть использовано известное соединение (I) или соединение может быть получено из известного соединения. В качестве соединения (I) легко доступны соединения, имеющие различные структуры, соответствующие структуре целевых соединений. Они также доступны посредством осуществления следующей схемы-1 получения вещества. Соединение (B), в котором R^{H1} представляет собой $CX^1X^2=CX^3-$, относящееся к числу соединений (I), также может быть получено по схеме-2 получения вещества.

Схема-1 получения вещества представляет собой способ получения соединения (I) путем взаимодействия приведенного ниже соединения (A1) с приведенным ниже соединением (A2). В следующей формуле X представляет собой атом галогена, и R^{H1} , E^{H1} , R^{H2} и R^{H3} имеют те же значения, которые указаны выше.



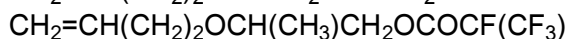
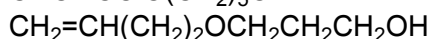
С другой стороны, схема-2 получения вещества представляет собой способ получения соединения (IB), в котором R^{H1} представляет собой $CX^1X^2ClCX^3Cl-$, путем взаимодействия указанного ниже соединения (B1) с указанным ниже соединением (B2) с получением указанного ниже соединения (B3), с последующим взаимодействием указанного ниже соединения (B3) с хлорирующим агентом. Условные обозначения в следующей формуле

такие же, как указано выше, а X^{10} представляет собой атом галогена или гидроксильную группу.



В вышеуказанных схеме-1 и схеме-2 получения вещества взаимодействие соединения (A1) с соединением (A2) и взаимодействие соединения (B1) с соединением (B2) можно проводить при обычных условиях реакции этерификации. Хотя эта реакция может быть проведена в присутствии растворителя (далее обозначается как растворитель 4), с точки зрения объемной производительности предпочтительно проводить эту реакцию в отсутствие растворителя 4. В тех случаях, когда используется растворитель 4, предпочтительно использовать галогенированный углеводородный растворитель, такой как дихлорметан и хлороформ. Количество растворителя 4 является предпочтительно 0,5 - 5-кратным по отношению к суммарной массе соединения (A1) и соединения (A2) (или соединения (B1) и соединения (B2)).

Конкретные примеры осуществления схем получения вещества будут приведены в примерах, описанных ниже. Среди соединений, описанных в примерах, следующие соединения представляют собой новые соединения:



В описанной выше реакции этерификации HX образуется в качестве побочного продукта. В тех случаях, когда используется соединение (A2) или соединение (B2), в которых X представляет собой атом фтора, будет образовываться HF . В качестве поглотителя такого HF в реакционной системе может присутствовать фторид щелочного металла (например, такой как фторид натрия) или основание, такое как триалкиламин и пиридин. Количество поглотителя HF является предпочтительно 1 - 10-кратным в мольном отношении относительно соединения (A2) или соединения (B2). В тех случаях, когда поглотитель HF не используется, предпочтительно удалять HF из реакционной системы пропусканием газообразного азота.

В обычном случае нижний предел температуры реакции этерификации составляет предпочтительно $-50^\circ C$, а верхний предел составляет предпочтительно $+100^\circ C$ или равен температуре кипения растворителя 4, которая ниже. Время реакции устанавливают в зависимости от скорости подачи вещества и количества соединения, которое необходимо использовать в реакции, а давление реакции составляет предпочтительно от 0 до 2 МПа.

Соединение (B3), образующееся при взаимодействии соединения (B1) с соединением (B2), взаимодействует с хлорирующим агентом с образованием соединения (IB). Взаимодействие может осуществляться с использованием методик и в условиях, обычных для реакции хлорирования. Хлорирующий агент обычно представляет собой хлор (Cl_2). В тех случаях, когда используют хлор, его количество предпочтительно является 1 - 10-кратным в мольном отношении относительно соединения (B3), в особенности предпочтительно 1 - 5-кратным. Хотя реакция соединения (B3) с хлорирующим агентом может проводиться в присутствии растворителя (далее обозначается как растворитель 5), предпочтительно проводить реакцию в отсутствие растворителя 5, с точки зрения объемной производительности. В тех случаях, когда используется растворитель 5, он предпочтительно представляет собой галогенированный углеводородный растворитель, такой как дихлорметан и хлороформ. Количество растворителя 5 предпочтительно составляет от 0,5 до 5-кратного количества по отношению к массе соединения (B3). Температура реакции предпочтительно составляет от -78 до $+200^\circ C$.

Неочищенный продукт, содержащий соединение (I), полученный способом, описанным

выше, может быть использован в последующей реакции либо после очистки в виде очищенного вещества, либо как таковой. Способ очистки неочищенного продукта, содержащего соединение (I), может представлять собой способ, такой как метод перегонки неочищенного продукта как такового, метод отделения фазы неочищенного продукта после обработки разбавленным водным раствором щелочи и метод перегонки неочищенного продукта после экстракции подходящим органическим растворителем.

Далее, способ по настоящему изобретению может быть осуществлен с помощью следующих подходящих способов 1-3 посредством выбора типа групп в соединениях (I)-(IV) для того, чтобы исключить стадию выделения соединения или путем модификации способа в непрерывный способ. В дальнейшем, группы, которым не дано определение, имеют те же самые значения, как описано выше.

[Способ 1]

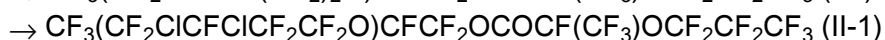
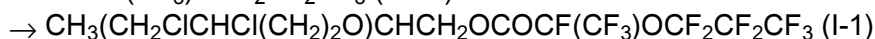
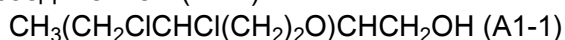
Способ, согласно которому группы выбирают таким образом, чтобы соединение (III) и соединение (IV) представляли собой одно и то же соединение. При этом способе стадия отделения продукта может быть исключена. Этот способ частично схож со способом 3, и будет объяснен далее при описании способа 3.

[Способ 2]

Способ, согласно которому R^{HB} выбирают таким образом, чтобы соединение (IV) имело такую же структуру, как и соединение (A2) или соединение (B2). Согласно этому способу получаемое соединение (IV) может быть использовано снова для взаимодействия с соединением (A1) или с соединением (B1), посредством чего способ согласно настоящему изобретению может быть осуществлен в виде непрерывного способа получения.

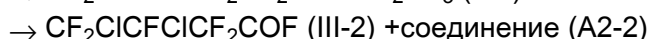
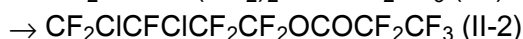
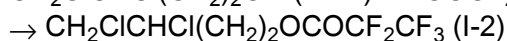
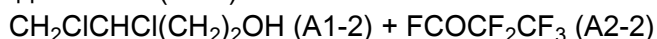
Конкретным примером способа может быть пример, согласно которому в соединении (A2) или в соединении (B2) в качестве R^{HB} используется пергалогеногруппа. Например, когда в качестве соединения (A) используется соединение (A2-1), способ может быть выполнен в виде следующего способа получения.

Например, согласно следующей схеме получения при использовании соединения (A1-1) и соединения (A2-1), способ представляет собой непрерывный способ получения посредством использования образующегося соединения (A2-1) снова для взаимодействия с соединением (A1-1).



$CF_3(CF_2ClCFClCF_2CF_2O)CF_2OCF$ может привести к веществу $(CF_2=CF_2CF_2OCF=CF_2)$ для получения фторированных полимеров известным методом.

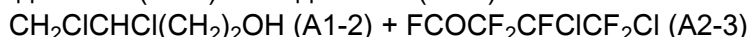
Подобным образом, в следующей схеме получения при использовании соединения (A1-2) и соединения (A2-2), схема представляет непрерывный способ получения посредством использования образующегося соединения (A2-2) повторно для взаимодействия с соединением (A1-2).



[Способ 3]

Способ, согласно которому группы выбирают таким образом, чтобы получаемое соединение (III) имело такую же структуру, как и соединение (IV) и, кроме того, они имели ту же самую структуру, что и соединение (A2) или соединение (B2). Такой способ является особенно предпочтительным, поскольку нет необходимости отделять продукт, и часть или весь образующийся продукт может быть использован опять для взаимодействия с соединением (A2) или соединением (B2), причем способ может быть осуществлен в виде непрерывного процесса.

Например, может быть указан непрерывный способ получения, используемый для получения соединения (A2-3) согласно следующей схеме получения с использованием соединения (A1-2) и соединения (A2-3).



ПРИМЕРЫ

Далее настоящее изобретение будет описано подробно путем приведения примеров, однако настоящее изобретение не ограничивается этими примерами. В последующем разделе описания некоторые термины приводятся в виде соответствующих им сокращений, а именно газовая хроматография ГХ, газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией ГХ-МС, тетраметилсилан ТМС, N,N-диметилформамид DMF, дихлорпентафторпропан АК-225, 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан R-113, литр: л. ГХ степень чистоты означает чистоту, определенную по соотношению площади пика по данным ГХ. В ЯМР-спектрах: MHz - МГц; d - дуплет, m - мультиплет, t - триплет, q - квинтет, s - синглет, dd- дв.дуплет.

[Пример 1]

Получение $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

<Пример 1-1>

Получение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ (50 г) и $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (75 мл) помещают в колбу и перемешивают, затем при комнатной температуре добавляют по каплям 10 мл концентрированной серной кислоты в течение 10 минут. Полученный реакционный раствор добавляют к 250 мл насыщенного водного раствора карбоната натрия. Туда же добавляют воду (150 мл) и трет-бутилметилловый простой эфир (150 мл), после чего разделяют жидкость, получая при этом слой трет-бутилметилового простого эфира в качестве органического слоя. Далее органический слой промывают 150 мл воды, высушивают над сульфатом магния и затем фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость концентрируют и получают $\text{CH}_3\text{CHClCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (16,6 г) и DMF (120 мл) помещают в другую колбу и охлаждают для поддержания температуры внутри колбы при 8-9 °С. Добавляют туда же гидрокарбонат натрия (10 г) в течение 30 минут и повторно охлаждают после перемешивания в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем добавляют по каплям в течение 1,5 часа $\text{CH}_3\text{CHClCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (50 г), который был получен ранее, растворенный в 30 мл DMF. После завершения добавления по каплям продолжают нагревание в течение 3 часов при поддержании температуры внутри колбы при 80 - 85 °С. После охлаждения до комнатной температуры (25 °С) добавляют 200 мл хлористоводородной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Органический слой получают путем экстрагирования с использованием 400 мл раствора гексан/этилацетат=2/1 4 раза. Органический слой концентрируют, промывают дважды 500 мл воды, высушивают над сульфатом магния, фильтруют и затем концентрируют опять, получая при этом 86 г $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Чистота этого продукта по данным ГХ составляет 83%. Данные ЯМР-спектра приведены ниже.

¹H-ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,39 (d, J=7,0 Hz, 3H), 2,33-2,45 (m, 4H), 3,41 (dt, J=7,0, 9,1 Hz, 1H), 3,63 (dt, J=7,0, 9,1 Hz, 1H), 3,96 (q, J=7,0 Hz, 1H), 4,15-4,27 (m, 2H), 5,02-5,14 (m, 4H), 5,73-5,88 (m, 2H).

<Пример 1-2>

Получение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$

В колбу помещают, в атмосфере аргона, 6,9 г алюмогидрида лития и 240 мл обезвоженного диэтилового эфира и перемешивают на ледяной бане. Добавляют по каплям в колбу в течение 45 минут соединение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (36 г) со степенью чистоты по данным ГХ,

равной 83%, полученное согласно примеру 1-1, и перемешивают в течение 3,5 часов. Затем в ледяную баню добавляют по каплям 100 мл ледяной воды и затем добавляют 100 мл воды, повышают температуру до комнатной температуры (25°C), после чего отфильтровывают. Полученный осадок промывают 450 мл диэтилового эфира и фильтрат отделяют. Водный слой экстрагируют дважды 200 мл диэтилового эфира, получая при этом в качестве органического слоя собранный слой диэтилового эфира. Этот органический слой высушивают над сульфатом магния и фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость концентрируют до 35 г, после чего перегоняют при пониженном давлении для удаления 6,6 г фракции от 28 до 49 °C/9,33 кПа, посредством чего получают 19,2 г $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ из полученной фракции. Степень чистоты по данным ГХ составляет 98%. Данные ЯМР-спектра приведены ниже.

^1H -ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,12 (d, $J=6,2$ Hz, 3H), 2,35 (tq, $J=1,3, 6,7$ Hz, 2H), 3,42-3,48 (m, 2H), 3,51-3,59 (m, 2H), 3,64-3,69 (m, 1H), 5,04-5,15 (m, 2H), 5,79-5,89 (m, 1H).

<Пример 1-3>

Получение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В колбу помещают соединение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (19,2 г) со степенью чистоты ГХ 98%, полученное согласно примеру 1-2, и перемешивают при барботировании газообразным азотом. Добавляют по каплям в течение 1 часа $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (50 г), поддерживая температуру внутри колбы при от 25 до 30 °C. После завершения добавления по каплям продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 3 часов, после чего добавляют 80 мл насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия при температуре внутри колбы не более 15°C.

Затем добавляют воду (50 мл) и хлороформ (100 мл), после чего жидкость разделяют, получая при этом органический слой. Органический слой промывают дважды 100 мл воды, высушивают над сульфатом магния, фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость концентрируют и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент:гексан/этилацетат=4:1), с последующей очисткой колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: АК-225), получая при этом 37 г $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$. Степень чистоты этого продукта по данным ГХ составляет 99%. ЯМР-спектры следующие.

^1H -ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,2 (dd, $J=1,2, 6, 4$ Hz, 3H), 2,29 (q, $J=6,7$ Hz, 2H), 3,45-3,51 (m, 1H), 3,53-3,59 (m, 1H), 3,67-3,73 (m, 1H), 4,25-4,29 (m, 1H), 4,35-4,41 (m, 1H), 5,01-5,10 (m, 2H), 5,75-5,85 (m, 1H).

^{19}F -ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -80,5 (1F), -81, 9 (3F), -82,7 (3F), -86,9 (1F), -130,3 (2F), -132,2 (1F).

<Пример 1-4>

Получение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В колбу помещают соединение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (36 г), имеющее степень чистоты по данным ГХ, равную 99%, полученное согласно примеру 1-3, и перемешивают на бане со льдом. Продувают газообразный хлор (9,5 г) в течение 3 часов, поддерживая температуру внутри при 0 - 5°C. Перемешивание продолжают в течение 1 часа при комнатной температуре при продувании газообразным азотом. Полученный продукт реакции очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: АК-225), получая при этом 22 г $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$. Степень чистоты этого продукта по данным ГХ составляет 88%. ЯМР-спектры следующие.

^1H -ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,21 (dd, $J=1,3, 6,3$ Hz, 3H), 1,81-1,93 (m, 1H), 2,19-2,26 (m, 1H), 3,59-3,65 (m, 1H), 3,68-3,80 (m, 4H), 4,20-4,46 (m, 3H).

^{19}F -ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -80,3 (1F), -81, 6 (3F), -82,4 (3F), -86,7 (1F), -130,0 (2F), -132,0 (1F).

<Пример 1-5>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

В автоклав емкостью 500 мл, выполненный из никеля, добавляют R-313 (313 г), перемешивают и выдерживают при 25°C. На выходе газов из автоклава устанавливают последовательно конденсатор, поддерживаемый при 20°C, уплотненный слой NaF, и конденсатор, поддерживаемый при -10°C. Кроме того, устанавливают линию возврата жидкости для возврата конденсированной жидкости из конденсатора, поддерживаемого при -10°C, в автоклав. Продувают в течение 1,3 часа газообразным азотом, а затем примерно в течение 1 часа 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, со скоростью потока 5,77 л/час.

Затем, продувая 20% газообразным фтором с той же самой скоростью, инжeksiруют в течение 7,3 часа раствор соединения $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,63 г), полученного согласно примеру 1-4, растворенного в R-113 (100 г).

Затем, продувая 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, с той же самой скоростью, инжeksiруют раствор R-113, имеющий концентрацию бензола 0,01 г/мл, в количестве 6 мл, повышая в это время температуру от 25 до 40 °C, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной клапан, с последующим закрытием впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в течение 1 часа. Затем, устанавливая внутреннее давление в автоклаве, равное атмосферному давлению, и внутреннюю температуру реактора, равную 40°C, вводят 3 мл вышеуказанного раствора бензола, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной клапан с последующим закрытием впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в течение 1 часа.

Далее, эту же операцию повторяют семь раз. Общее количество введенного бензола составляет 0,228 г, а общее количество введенного R-113 составляет 29 мл. После этого осуществляют продувку газообразным азотом в течение 1,5 часа. Целевой продукт количественно анализируют методом ^{19}F -ЯМР, причем выход идентифицированного продукта составляет 63%.

^{19}F -ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -64,7 (2F), -76, 5~80,0 (1F), -80,0~81,0 (4F), -82,2 (3F), -82,5 (3F), -82,0~82,9 (1F), -86,4~88,1 (3F), 117,0~119,7 (2F), -130,4 (2F), -131,9 (1F), -132,3 (1F), -145,9 (1F).

<Пример 1-6>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$

$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (1,2 г), полученный согласно примеру 1-5, помещают в колбу вместе с порошком NaF (0,01 г) и нагревают при 120°C в течение 5 часов при энергичном перемешивании на масляной бане. В верхней части колбы устанавливают дефлегматор, отрегулированный при температуре 20°C. После охлаждения выделяют образец жидкости (1,2 г). Посредством ГХ-МС подтверждают, что указанный выше продукт представляет собой основной продукт. Выход указанного выше продукта по данным ЯМР составляет 72,3%.

[Пример 2]

Получение $\text{CClF}_2\text{CClFO}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ и $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$

<Пример 2-1>

Получение $\text{CHCl}=\text{CClO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл загружают тетрагидрофуран (ТГФ, 160 мл) и гидрид натрия (60%, 24 г) и перемешивают, затем добавляют по каплям $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ (260 г) при охлаждении на бане со льдом. После завершения добавления по каплям перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем туда же добавляют по каплям $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (66 г) в течение 5 минут. После завершения добавления

по каплям перемешивание продолжают при температуре бани 70 °С в течение 2,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры туда же при охлаждении на бане со льдом добавляют воду (400 мл) и метиленхлорид (400 мл) с последующим разделением жидкости и получением в качестве органического слоя метиленхлоридного слоя. Затем после промывки органического слоя водой (400 мл) и сушки над сульфатом магния получают неочищенный продукт в том виде, как его используют на стадии примера 2-2.

¹H-ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,37~1,79 (m, 6H), 3,64 (t, J=6,3 Hz, 2H), 4,00 (t, J=6,5 Hz, 2H), 5,47 (s, 1H).

<Пример 2-2>

Получение CHCl=CClO(CH₂)₅OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

CHCl=CClO(CH₂)₅OH (13 г), полученный согласно примеру 2-1, и триэтиламин (25 г) помещают в колбу и перемешивают на бане со льдом. Добавляют по каплям в течение 1 часа FOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (41 г), поддерживая температуру внутри не выше чем 10 °С. После завершения добавления по каплям перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 2 часов, после чего добавляют 30 мл воды при температуре внутри не выше чем 15 °С.

Полученную неочищенную жидкость подвергают разделению жидкостей и полученный нижний слой дважды промывают 50 мл воды, высушивают над сульфатом магния, после чего фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. После перегонки при пониженном давлении получают CHCl=CClO(CH₂)₅OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (19 г) в виде фракции от 118 до 120 °С/0,5 кПа. Степень чистоты этого продукта по данным ГХ составляет 77%.

¹H-ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,41~1,83 (m, 6H), 4,00 (t, J=6,0 Hz, 2H), 4,29~4,45 (m, 2H), 5,48 (s, 1H).

¹⁹F-ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CFCl₃), δ (м.д.): -79,9 (1F), -81,4 (3F), -82,2 (3F), -86,5 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

<Пример 2-3>

Получение CCIF₂CClFO(CF₂)₅OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

В автоклав емкостью 500 мл, выполненный из никеля, добавляют R-313 (312 г), перемешивают и выдерживают при 25 °С. На выходе газов из автоклава устанавливают последовательно конденсатор, поддерживаемый при 20 °С, уплотненный слой NaF и конденсатор, поддерживаемый при -10 °С. Кроме того, устанавливают линию возврата жидкости для возврата конденсированной жидкости из конденсатора, поддерживаемого при -10 °С, в автоклав. Продувают в течение 1,0 часа газообразным азотом, а затем примерно в течение 1 часа 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, со скоростью потока 7,40 л/час.

Затем, продувая 20% газообразным фтором с той же самой скоростью, вводят в течение 5,3 часа раствор соединения CHCl=CClO(CH₂)₅OCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (3,37 г), полученного согласно примеру 2-2, растворенного в R-113 (100 г).

Затем, продувая с той же самой скоростью 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, вводят раствор R-113, имеющий концентрацию бензола 0,01 г/мл, в количестве 6 мл, повышая в это время температуру от 25 до 40 °С, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной клапан с последующим закрытием впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в течение 0,9 часа. Затем, поддерживая внутреннее давление в автоклаве, равное атмосферному давлению, и внутреннюю температуру реактора, равную 40 °С, вводят 3 мл вышеуказанного раствора бензола, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной клапан с последующим закрытием впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в течение 0,9 часа.

Далее эту же операцию повторяют один раз. Общее количество введенного бензола

составляет 0,192 г, а общее количество введенного R-113 составляет 18 мл. После этого осуществляют продувку газообразным азотом в течение 1,5 часа. Целевой продукт количественно анализируют методом ^{19}F -ЯМР, причем выход идентифицированного продукта составляет 73%.

5 ^{19}F -ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -71,5 (2F), -77,3 (1F), -80,1 (1F), -82,1 (3F), -82,3 (3F), -83,4 (1F), -85,1 (1F), -87,2 (2F), -87,3 (1F), -123,2 (2F), -126,2 (2F), -126,3 (2F), -130,4 (2F), -132,4 (1F).

<Пример 2-4>

Получение $\text{CClF}_2\text{CClFO}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$

10 $\text{CClF}_2\text{CClFO}(\text{CF}_2)_5\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (0,8 г), полученный согласно примеру 2-3, помещают в колбу вместе с порошком NaF (0,01 г) и нагревают при 120°C в течение 4 часов и при 140°C в течение 12,3 часов при энергичном перемешивании на масляной бане. В верхней части колбы устанавливают дефлегматор, отрегулированный при температуре 20°C . После охлаждения выделяют образец жидкости (0,7 г). Посредством ГХ-МС
15 подтверждают, что $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ и указанное выше соединение представляют собой основные продукты. Выход указанного выше продукта по данным ЯМР составляет 54,9%.

20 ^{19}F -ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): 24,9 (1F), -71,3 (2F), -77,1 (1F), -83,1 (1F), -84,9 (1F), -118,8 (2F), -123,1 (2F), -125,6 (2F).

[Пример 3]

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFCl}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$ и $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

<Пример 3-1>

Получение $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OTs}$ (Ts означает п-толуолсульфонильную группу)

25 В реактор помещают 3-бутен-1-ол (33,2 г) и пиридин (230 мл) и добавляют туда же п-толуолсульфонилхлорид (96,7 г) в течение 3,5 часов, поддерживая температуру внутри не выше чем 5°C при охлаждении на бане со льдом. После перемешивания в течение 30 минут реакционную смесь добавляют к воде (250 мл). Добавляют туда же дихлорметан (250 мл) и осуществляют разделение жидкостей. Добавляют насыщенный водный раствор карбоната натрия (250 мл) и воду (200 мл), для того чтобы промыть нижний слой, с
30 последующим разделением жидкостей и промывкой водой (200 мл) дважды, а также сушкой над сульфатом магния. После фильтрации с последующей перегонкой для удаления растворителя получают 98,1 г $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OTs}$.

35 ^1H -ямп (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 2,36~2,43 (m, 2H), 2,43 (s, 3H), 4,06 (t, $J=6,6$ Hz, 2H), 5,04~5,11 (m, 2H), 5,60~5,66 (m, 1 H), 7,34 (d, $J=8,4$ Hz, 2H), 7,77 (d, $J=8,1$ Hz, 2H).

<Пример 3-2>

Получение $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

40 В реактор помещают 1,3-пропандиол (46,7 г) и гидроксид калия (34,5 г) и перемешивают, нагревают при температуре внутри 75°C в течение 30 минут. При температуре внутри 80°C добавляют $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OTs}$ (69,5 г), полученный согласно примеру 3-1, в течение 3 часов и выдерживают как есть после перемешивания в течение 1 часа. Реакционную смесь выливают в воду (250 мл) и нейтрализуют добавлением хлористоводородной кислоты. После фильтрования фильтрат экстрагируют трет-
45 бутилметиловым эфиром (300 мл) четыре раза. Объединенные органические слои высушивают над сульфатом магния и фильтруют, затем отгоняют растворитель, получая при этом 5,5 г $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$.

50 ^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,83 (dt, $J=5,4$ Hz, 11 Hz, 2H), 2,34 (m, 2H), 2,6 (bs, 1H), 3,50 (t, $J=6,6$ Hz, 2H), 3,63 (t, $J=6,0$ Hz, 2H), 3,77 (t, $J=5,4$ Hz, 2H), 5,03-5,13 (m, 2H), 5,81 (ddt, $J=6,6$, 11, 17 Hz, 1H).

<Пример 3-3>

Получение $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (8,3 г), имеющий чистоту по данным ГХ, равную 98%,

полученный согласно примеру 3-2, и триэтиламин (13,6 г) помещают в колбу и перемешивают на бане со льдом. Добавляют по каплям в течение 1 часа $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (30 г), поддерживая температуру внутри не выше чем 10 °C. После завершения добавления по каплям перемешивание продолжают при комнатной

5 температуре в течение 2 часов, после чего добавляют 50 мл воды при температуре внутри не выше чем 15°C.

Полученную неочищенную жидкость подвергают разделению жидкостей и полученный нижний слой дважды промывают 50 мл воды, высушивают над сульфатом магния, после чего фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость

10 очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: АК-225), получая при этом $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (18,5 г). Степень чистоты этого продукта по данным ГХ составляет 97%.

^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,93~2,01 (m, 2H), 2,26~2,34 (m, 2H), 3,42~3,49 (m, 4H), 4,41~4,54 (m, 2H), 5,02 (d, J=10, 3 Hz, 1H), 5,07 (d, J=17 Hz, 1H), 5,72~5,85 (m, 1H).

15

^{19}F -ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -79,9 (1F), -81, 4 (3F), -82,2 (3F), -86,6 (1F), -129,6 (2F), -131,5 (1F).

<Пример 3-4>

Получение $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

20 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (18,4 г), имеющий чистоту по данным ГХ, равную 97%, полученный согласно примеру 3-3, помещают в колбу и перемешивают на бане со льдом при -10°C. Затем продувают колбу в течение 1 часа газообразным хлором (4,4 г), поддерживая температуру внутри не выше чем 0 °C. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 часа при барботировании газообразного азота и получают

25 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (19,8 г). Полученный неочищенный продукт как есть используется на стадии примера 3-5.

^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 1,93~2,01 (m, 2H), 2,26~2,34 (m, 2H), 3,44 (t, J=6,6 Hz, 2H), 3,47 (t, J=6,0 Hz, 2H), 4,41~4,54 (m, 2H), 4,99~5,10 (m, 2H), 5,71~5,85 (m, 1H).

30

^{19}F -ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -79,9 (1F), -81, 3 (3F), -82,2 (3F), -86,6 (1F), -129,5 (2F), -131,5 (1F).

<Пример 3-5>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFCl}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

35 В автоклав емкостью 500 мл, выполненный из никеля, добавляют R-113 (312 г), перемешивают и поддерживают при температуре 25°C. На выходе газов из автоклава устанавливают последовательно конденсатор, поддерживаемый при 20°C, уплотненный слой NaF и конденсатор, поддерживаемый при -10°C. Затем устанавливают линию

40 возврата жидкости для возврата конденсированной жидкости из конденсатора, поддерживаемого при -10°C, в автоклав. Продувают в течение 1,0 часа газообразным азотом, а затем примерно в течение 1,5 часа 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, со скоростью 8,04 л/час.

После этого, продувая 20% газообразным фтором с той же самой скоростью, вводят в течение 5,3 часа раствор соединения

45 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (4,44 г), полученного согласно примеру 3-4, растворенного в R-113 (100 г).

Затем, продувая с той же самой скоростью 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, вводят раствор R-113, имеющий концентрацию бензола 0,01 г/мл, в количестве 6 мл, повышая в это время температуру от 25 до 40 °C, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной

50 клапан с последующим закрытием впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в

течение 0,4 часа. Затем, поддерживая внутреннее давление в автоклаве, равное атмосферному давлению, и температуру внутри реактора, равную 40°C, вводят 3 мл вышеуказанного раствора бензола, после чего входное отверстие автоклава для ввода бензола закрывают и, кроме того, закрывают выпускной клапан с последующим закрытием

5 впускного клапана для газообразного фтора, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,20 МПа. Перемешивание продолжают в течение 0,4 часа.

Далее эту же операцию повторяют семь раз. Общее количество введенного бензола составляет 0,303 г, а общее количество введенного R-113 составляет 30 мл. После этого осуществляют продувку газообразным азотом в течение 1,5 часа. Целевой продукт

10 количественно анализируют методом ^{19}F -ЯМР, причем выход идентифицированного продукта составляет 45%.

^{19}F -ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -64,4 (2F), -80, 0 (1F), -81,3 (2F), -81,9 (3F), -82,1 (3F), -84,0 (2F), -87,1 (1F), -87,3 (2F), -117, 2~-119,4 (2F), -129,4 (2F), -130,3 (2F), -131,8 (1F), -132,3 (1F).

15 <Пример 3-6>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFCl}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$

$\text{CF}_2\text{ClCFCl}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (3,0 г), полученный согласно примеру 3-5, помещают в колбу вместе с порошком NaF (0,06 г) и нагревают при 120°C в течение 3,7 часа и при 140°C в течение 12 часов при энергичном перемешивании на

20 масляной бане. В верхней части колбы устанавливают дефлегматор, отрегулированный до температуры 20°C. После охлаждения выделяют образец жидкости (2,9 г). Посредством ГХ-МС подтверждают, что $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ и указанное выше соединение представляют собой основные продукты. Выход указанного выше продукта по данным ЯМР составляет 73,0%.

^{19}F -ЯМР (376,0 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): 24,3 (1F), -64,8 (2F), -81,7 (2F), -86,4 (2F), -118,8~-120,0 (2F), -122,1 (2F), -131,9 (1F).

[Пример 4]

Получение $\text{FCOCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$

30 <Пример 4-1>

Получение $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

$\text{CH}_2\text{ClCHCl}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (30 г) помещают в колбу и перемешивают при барботировании газообразного азота. Затем вводят в течение 3 часов $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (310 г), поддерживая внутреннюю температуру при 25 - 30°C. После завершения подачи добавляют 50 мл

35 насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия при температуре внутри колбы не более 15°C.

Затем добавляют хлороформ (50 мл) с последующим разделением жидкости и получением при этом в качестве органического слоя хлороформного слоя. Далее органический слой промывают дважды 200 мл воды, высушивают над сульфатом магния и

40 фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость концентрируют на испарителе с последующей перегонкой при пониженном давлении, получая при этом фракцию (24 г) от 73 до 75°C/0,9 кПа. Эту фракцию очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент:гексан/этилацетат=20/1), получая при этом очищенный продукт (18,8 г). Чистота по данным ГХ составляет 98%. Данными ЯМР-спектра

45 подтверждается, что вышеуказанное соединение представляет собой основной продукт.

^1H -ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 2,11 (m, 1H), 2, 52 (m, 1H), 3,69 (dd, J=7,9, 11,4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J=4,7, 11, 4 Hz, 1H), 4,15 (m, 1H), 4,60 (m, 2H).

^{19}F -ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -83,8 (3F), -122, 5 (2F).

50 <Пример 4-2>

Получение $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$

В автоклав емкостью 500 мл, выполненный из никеля, добавляют R-113 (201 г) и

перемешивают и охлаждают при -10°C . Продувают в течение 1 часа газообразным азотом, а затем примерно в течение 1 часа 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, со скоростью 5,66 л/час. После этого, продувая 20% газообразным фтором с той же самой скоростью, вводят в течение 6,9 часа раствор соединения

5 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (6,58 г), полученного согласно примеру 4-1, растворенного в R-113 (134 г).

Затем, продувая с той же самой скоростью 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, туда же вводят раствор бензола в R-113 (0,01 г/мл), после чего выпускной клапан закрывают, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,12 МПа

10 и впускной клапан закрывают, перемешивание продолжают в течение 1 часа. Подобную операцию ввода бензола повторяют один раз при повышении температуры от -10 до 40°C и затем восемь раз при 40°C . Общее количество введенного бензола составляет 0,330 г, а общее количество введенного R-113 составляет 33 мл. После этого осуществляют продувку газообразным азотом в течение 2 часов. Целевой продукт количественно

15 анализируют методом ^{19}F -ЯМР, причем выход идентифицированного продукта составляет 51%.

^{19}F -ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -65,4 (2F), -84, 2 (3F), -85,4 (2F), -119,1 (2F), -123,1 (2F), -132,5 (1F).

<Пример 4-3>

20 Получение $\text{FCOCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ (1,5 г), полученный согласно примеру 4-2, помещают в колбу вместе с порошком NaF (0,03 г) и нагревают при 120°C в течение 5 часов при энергичном перемешивании на масляной бане. В верхней части колбы устанавливают

25 дефлегматор, отрегулированный до температуры 20°C . После охлаждения выделяют образец жидкости (0,8 г) и образец газа (0,6 г). Посредством ГХ-МС подтверждают, что $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ и указанное выше соединение представляют собой основные продукты. Выход

указанного выше соединения по данным ЯМР составляет 75,1%.

[Пример 5]

30 Получение смеси $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COF}$ и $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOF}$

<Пример 5-1>

Получение $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ и $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

$\text{CH}_2\text{ClCHCl}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (49,5 г) помещают в колбу и перемешивают, барботируя газообразный азот. Добавляют по каплям смесь (86,1 г) $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COF}$ и

35 $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOF}$ в соотношении 89:11 (молярное соотношение) в течение 1 часа и 40 минут, поддерживая температуру внутри колбы при $25-30^{\circ}\text{C}$. После окончания добавления туда же добавляют насыщенный водный раствор гидрокарбоната натрия (100 мл) при температуре внутри колбы не выше чем 15°C . Добавляют хлороформ (150 мл) с последующим разделением жидкости с получением хлороформного слоя. Далее

40 хлороформный слой дважды промывают 200 мл воды, высушивают над сульфатом магния и фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость концентрируют с помощью испарителя с последующей перегонкой при пониженном давлении, получая при этом фракцию (1) (55,4 г) от 99 до $106^{\circ}\text{C}/0,48$ кПа и фракцию (2) (7, 9 г) от 100 до $109^{\circ}\text{C}/0,47$ кПа. Что касается чистоты по данным ГХ, то чистота фракции (1)

45 составляет 85%, а фракции (2) 84%.

Фракцию (1) (9,4 г) очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан/этилацетат=20/1), получая при этом очищенный продукт (7,5 г). Чистота по данным ГХ составляет 98%. Данными ЯМР-спектроскопии подтверждается, что смесь $\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ и $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{CFCICOO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ представляет

50 собой основной продукт и соотношение этих компонентов равно 87:13 (молярное соотношение).

$\text{CF}_2\text{CICFCICF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

^{1}H -ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 2,09 (m, 1H), 2,

52 (m, 1H), 3,69 (dd, J=7,6, 11, 4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J=4,7, 11, 4 Hz, 1H), 4,17 (m, 1H), 4,58 (m, 2H).

¹⁹F-ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CFCI₃), δ (м.д.): -63,6 (1F), -64, 8 (1F), -110,9 (1F), -114,0 (1F), -131 (1F).

5 CF₂CICF₂CFCICOO(CH₂)₂CHClCH₂Cl

¹H-ЯМР (399,8 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: TMS), δ (м.д.): 2,09 (m, 1H), 2, 52 (m, 1H), 3,69 (dd, J=7,6, 11, 4 Hz, 1H), 3,84 (dd, J=4,7, 11, 4 Hz, 1H), 4,17 (m, 1H), 4,58 (m, 2H).

10 ¹⁹F-ЯМР (376,2 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CFCI₃), δ (м.д.): -66,9 (1F), -67, 0 (1F), -113,4 (1F), -117,6 (1F), -129,0 (1F).

<Пример 5-2>

Получение смеси CF₂CICFCICF₂COOCF₂CF₂CFCICF₂Cl и CF₂CICF₂CFCICOOOCF₂CF₂CFCICF₂Cl

15 В автоклав емкостью 500 мл, выполненный из никеля, добавляют R-113 (200 г) и перемешивают, продувают в течение 1 часа газообразным азотом, а затем примерно в течение 1 часа 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, со скоростью 5,66 л/час.

20 После этого, продувая 20% газообразным фтором с той же самой скоростью, вводят в течение 11,5 часа раствор смеси CF₂CICFCICF₂COO(CH₂)₂CHClCH₂Cl и CF₂CICF₂CFCICOO(CH₂)₂CHClCH₂Cl в соотношении 87:13 (молярное соотношение), полученной согласно примеру 5-1, растворенной в R-113 (243 г).

25 Затем, продувая с той же самой скоростью 20% газообразным фтором, разбавленным газообразным азотом, туда же вводят раствор бензола в R-113 (0,01 г/мл), после чего выпускной клапан закрывают, когда внутреннее давление в автоклаве достигнет 0,12 МПа, впускной клапан автоклава закрывают и продолжают перемешивание в течение 1 часа. Далее подобную операцию ввода бензола повторяют один раз при повышении температуры от комнатной температуры до 40°C и затем восемь раз при 40°C. Общее количество введенного бензола составляет 0,342 г, а общее количество введенного R-113 составляет 33 мл. После этого осуществляют продувку газообразным азотом в течение 2 часов. По данным анализа продукта методом ¹⁹F-ЯМР выход идентифицированного продукта составляет 80%.

CF₂CICFCICF₂COOCF₂CF₂CFCICF₂Cl

35 ¹⁹F-ЯМР (564,6 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CFCI₃), δ (м.д.): -64,4~-65,9 (2F), -65,4 (2F), -85,5~-86,3 (2F), -111,1~-115,1 (2F), -118,7~-120,1 (2F), -132,0 (1F), -132,5 (1F).

¹³C-ЯМР (150,8 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CDCl₃), δ (м.д.): 104,4, 104,5, 109,4, 110,8, 116,6, 124,3, 124,6, 152,0.

CF₂CICF₂CFCICOOOCF₂CF₂CFCICF₂Cl

40 ¹⁹F-ЯМР (564,6 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CFCI₃), δ (м.д.): -64,4~-66,0 (2F), -68,0 (2F), -85,5~-86,3 (2F), -113,7~-115,3 (2F), -118,7~-120,1 (2F), -130,0 (1F), -132,5 (1F).

¹³C-ЯМР (150,8 МГц, растворитель: CDCl₃, стандарт: CDCl₃), δ (м.д.): 99,0, 104,4, 110,2, 110,8, 116,6, 122,8, 124,6, 153,2.

<Пример 5-3>

45 Получение смеси CF₂CICFCICF₂COF и CF₂CICF₂CFCICOF

Смесь (5,6 г) CF₂CICFCICF₂COOCF₂CF₂CFCICF₂Cl и CF₂CICF₂CFCICOOOCF₂CF₂CFCICF₂Cl, полученную согласно примеру 5-2, помещают в колбу вместе с порошком NaF (0,12 г) и нагревают при 140°C в течение 5 часов при энергичном перемешивании на масляной бане. В верхней части колбы устанавливают дефлегматор, отрегулированный до температуры 20°C. После охлаждения выделяют образец жидкости (5,2 г). Посредством ГХ-МС подтверждают, что указанный выше продукт представляет собой основной продукт. Выход указанного выше продукта по данным ЯМР составляет 83,4%.

[Пример 6]

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$

<Пример 6-1>

Получение $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (70,8 г) помещают в колбу и перемешивают, барботируя газобразный азот. Добавляют по каплям смесь (264,5 г) $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$ и $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOF}$ в соотношении 89:11 (молярное соотношение) в течение 1 часа, поддерживая температуру внутри колбы равной 25 - 30°C. После окончания добавления перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 4 часов, после чего добавляют 500 мл насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия, поддерживая температуру внутри колбы не выше чем 15°C. Полученную неочищенную жидкость подвергают разделению жидких фаз, получая при этом фторуглеводородный слой. Затем фторуглеводородный слой дважды промывают 200 мл воды, высушивают над сульфатом магния и фильтруют, получая при этом неочищенную жидкость. После перегонки при пониженном давлении получают 81,2 г фракции от 69 до 72°C/1,0 кПа. Чистота по данным ГХ составляет 96%. Данные ЯМР-спектроскопии следующие.

^1H -ЯМР (300,4 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: TMS), δ (м.д.): 2,46~-2,50 (m, 2H), 4,41 (t, $J=6,6$ Hz, 1H), 5,11~-5,21 (m, 2H), 5,70~-5,84 (m, 1H).

^{19}F -ЯМР (282,7 МГц, растворитель: CDCl_3 , стандарт: CFCl_3), δ (м.д.): -62,9 (1F), -64, 1 (1F), -110,1 (1F), -113,1 (1F), -130,4 (1F).

<Пример 6-2>

Получение $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ (80,0 г) со степенью чистоты по данным ГХ, равной 96%, полученный согласно примеру 6-1, помещают в колбу и перемешивают на бане со льдом при температуре -10°C. Затем пропускают в колбу в течение 1,5 часа газобразный хлор (24,5 г), поддерживая температуру внутри колбы не выше чем 0°C. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 часа при барботировании газобразного азота и получают неочищенную жидкость. Неочищенную жидкость очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: АК-225), получая при этом $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ (93,0 г), характеризующийся чистотой по данным ГХ, равной 85%.

<Пример 6-3>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$

Используя $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ (93,0 г) с чистотой 85%, полученный согласно примеру 6-2, вместо 12,0 г смеси согласно примеру 5-2 и другое сырье в 7,7-кратном размере, осуществляют взаимодействие таким же точно образом, как и в примере 5-2, получая при этом указанное соединение с выходом 80%.

<Пример 6-4>

Получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$

Используя $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ (43,4 г), полученный согласно примеру 6-3, вместо 5,6 г смеси согласно примеру 5-3 и другое сырье в 7,7-кратном размере, осуществляют взаимодействие таким же точно образом, как и в примере 5-3, получая при этом указанное соединение с выходом 84%.

<Пример 6-5>

Непрерывное получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$

Используя $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$, полученный согласно примеру 6-4, вместо смеси согласно примеру 6-1, осуществляют взаимодействие таким же точно образом, как и в примерах от 6-1 до 6-4 в указанном порядке, получая при этом $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$.

[Пример 7]

<Пример 7-1>

Непрерывное получение $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$

Данными ЯМР-спектроскопии подтверждено, что фракция от 28 до 49 °C/9,33 кПа, полученная согласно примеру 1-2, представляет собой $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Используя

вышеуказанную фракцию (75 мл), осуществляют взаимодействие таким же точно образом, как и в примерах от 1-1 до 1-4, получая при этом $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH=CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$.

<Пример 7-2>

Непрерывное получение $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$

5 Продукт реакции, полученный согласно примеру 3-6, очищают перегонкой при атмосферном давлении, фракция, полученная при 55 °С, представляет собой $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (0,8 г). Фракцию, имеющую высокую температуру кипения, сохраняют. Используя полученный $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, осуществляют взаимодействие таким же точно образом, как и в примерах от 3-3 до 3-6, с последующей
10 очисткой с перегонкой при атмосферном давлении, получая при этом $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (0,7 г) в виде фракции при 55°С. Оставшуюся фракцию с высокой температурой кипения смешивают с сохраненной вышеуказанной фракцией, имеющей высокую температуру кипения, после чего очищают перегонкой при атмосферном давлении, получая при этом $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$ (2,0 г) в виде фракции от 138
15 до 139°С.

Промышленная применимость

Согласно настоящему изобретению возможно получить быстро и с хорошим выходом производное *vis*-дихлорфторангидрида из соединения (I), которое является недорогим и легко доступным. В особенности, согласно настоящему изобретению возможно получить
20 производное *vis*-дихлорфторангидрида с низкой молекулярной массой и производное *vis*-дихлорфторангидрида сложной структуры, которые обычно трудно получить общепринятыми методами.

Кроме того, способ получения по настоящему изобретению, представляет собой широко применимый способ, который не ограничивается соединениями, описанными выше в
25 конкретных примерах, но может применяться для получения различных соединений, посредством чего может быть получено производное *vis*-дихлорфторангидрида, имеющее наиболее предпочтительную структуру. Далее, путем выбора подходящей структуры группы-заместителя способ получения по настоящему изобретению может представлять собой непрерывный процесс.

30 Кроме того, соединение (III), которое может быть получено способом по настоящему изобретению, содержит концевые фрагменты $\text{CF}_2\text{ClCFCl-}$. Такой фрагмент может привести к получению полимеризуемой углерод-углерод двойной связи с использованием известных методов. Например, производное *vis*-дихлорфторангидрида ($\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$), которое может быть получено способом согласно настоящему изобретению, может привести к
35 получению перфтор(3-бутенилвинилового простого эфира), который представляет собой мономер фторированного полимера. Перфтор(3-бутенилвиниловый простой эфир) может быть подвергнут полимеризации с получением полезных фторированных полимеров, которые обладают прекрасной теплостойкостью, химической стойкостью и прозрачностью.

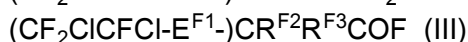
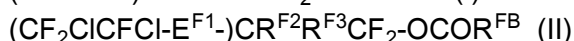
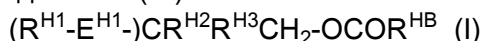
Также к числу соединений (III) и/или соединений (IV), полученных способом согласно
40 настоящему изобретению, относится соединение, имеющее фрагмент $[\text{C}^1\text{F-C}^2\text{-COF}]$ в концевой части молекулы, который может быть превращен, с использованием известных методов, во фрагмент $[\text{C}^1=\text{C}^2]$, расположенный в концевой части молекулы (Methods of Organic Chemistry, 4, Vol.10b, part 1, p.703, etc). Это соединение также является
45 ценным сырьем для получения фторированных полимеров. А именно, соединение (III) и/или соединение (IV), полученное способом согласно настоящему изобретению, являются полезными соединениями в качестве предшественников фторированных полимеров. Далее, новое соединение, предлагаемое настоящим изобретением, представляет полезное соединение как промежуточное соединение для предшественника.

50

Формула изобретения

1. Способ получения производного *vis*-дихлорфторангидрида, включающий фторирование приведенного ниже соединения (I) в жидкой фазе с получением приведенного ниже соединения (II), расщепление сложноэфирной связи соединения (II)

осуществляют в газовой фазе в отсутствие растворителя с получением приведенного ниже соединения (III) или приведенного ниже соединения (III) и приведенного ниже соединения (IV):



где

R^{H1} : $CX^1X^2CICX^3CI$ - или $CCIX^4=CCI$ -, где каждая из групп X^1-X^4 представляет собой атом водорода,

R^{H2} , R^{H3} : каждый независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, разветвленную или неразветвленную, необязательно содержащую один или более атомов кислорода,

E^{H1} : алкиленовая группа, необязательно содержащая один или более атомов кислорода,

E^{F1} : E^{F1} представляет группу, соответствующую E^{H1} , где перфторалкиленовая группа необязательно содержит один или более атомов кислорода,

R^{HB} , R^{FB} : одинаковые группы и представляют перфторалкильную группу, разветвленную или неразветвленную, необязательно содержащую атом хлора и необязательно содержащую один или более атомов кислорода,

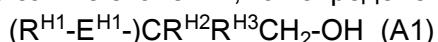
R^{F2} представляет собой фторированную группу R^{H2} , R^{F3} представляет собой фторированную группу R^{H3} , при условии, что R^{F2} представляет собой фторированную группу R^{H2} , R^{F3} представляет собой фторированную группу R^{H3} , т.е. R^{F2} или R^{F3} представляют группу, соответствующую R^{H2} или R^{H3} , соответственно, в которых, по меньшей мере, один атом водорода фторирован.

2. Способ по п.1, в котором молекулярная масса соединения (I) составляет 200-1000 и содержание фтора составляет 30-86 мас. %.

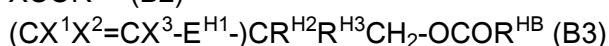
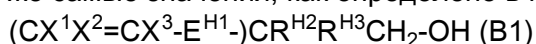
3. Способ по п.1 или 2, в котором реакцию фторирования проводят путем подачи избыточного количества фтора по сравнению с эквивалентным количеством относительно атомов водорода в соединении (I) в жидкую фазу с образованием соединения (II).

4. Способ по п.1 или 2, в котором в реакционной системе фторирования в жидкой фазе присутствует соединение, содержащее C-H-связь, или реакцию фторирования проводят при ультрафиолетовом облучении.

5. Способ по п.1 или 2, в котором соединение (I) получают посредством взаимодействия приведенного ниже соединения (A1) с приведенным ниже соединением (A2), при условии, что X представляет собой атом галогена, а R^{H1} , E^{H1} , R^{H2} и R^{H3} имеют те же самые значения, как определено в п.1.



6. Способ по п.1 или 2, в котором соединение (1a), которое представляет собой соединение (I), где R^{H1} означает $CX^1X^2CICX^3CI$ -, получают посредством взаимодействия приведенного ниже соединения (B1) с приведенным ниже соединением (B2) с образованием приведенного ниже соединения (B3), и последующего взаимодействия соединения (B3) с хлорирующим агентом при условии, что X^1 , X^2 , X^3 , R^{H2} , R^{H3} и R^{HB} имеют те же самые значения, как определено в п.1.



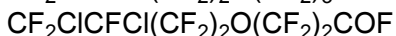
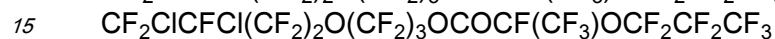
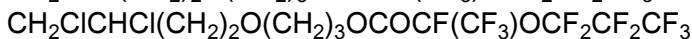
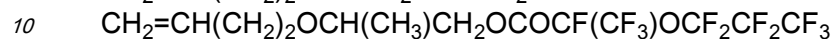
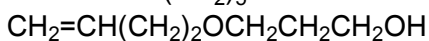
7. Способ по п.6, в котором хлорирующий агент представляет собой хлор.

8. Способ по п.6, в котором соединение (IV) и соединение (B2) представляют собой одно и то же соединение.

9. Способ по п.5, в котором соединение (IV) и соединение (B2) представляют собой одно и то же соединение, и часть или все образующееся соединение (IV) снова используют для взаимодействия с соединением (A1) или соединением (B1).

10. Способ по п.1 или 2, в котором соединение (III) и соединение (IV) представляют собой одно и то же соединение.

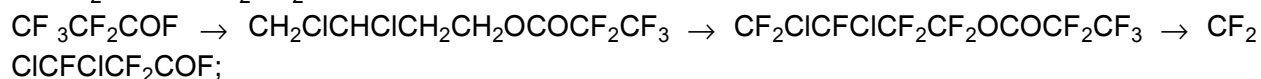
11. Соединение, представленное следующей формулой:



Приоритет от 12.07.2000 по пп.1-7 формулы, за исключением процессов А и В, указанных ниже; по пп.8-10, за исключением процесса В; по п.11.

Приоритет от 31.08.1999 по пп.1-7 (процесс А и В); по пп.8-10 (процесс В).

Процесс А



Процесс В

