(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102639481 B
(45)授权公告日 2016.01.06

(21)申请号 201080053754.3

(22)申请日 2010.11.18

(30)优先权数据
0920718.4 2009.11.26 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.05.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/057141 2010.11.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/066156 EN 2011.06.03

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 克劳斯·辛策
蒂尔曼·C·兹普利斯
奥列格·夏伊绍科夫

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.
C07C 51/353(2006.01)
C07C 51/367(2006.01)
C07C 67/347(2006.01)
C07C 231/12(2006.01)
C07C 53/21(2006.01)
C07C 69/63(2006.01)
C07C 69/708(2006.01)
C07C 233/05(2006.01)
C07C 233/06(2006.01)

(56)对比文件

J. D. LAZERTE, et al..The Free-radical Catalyzed Addition of Alcohols and Aldehydes to Perfluoro&ouml lefins.《J. Am. Chem. Soc.》.1955, 第77卷(第4期), 第910-914页.

Lester Friedman, et al..AMIDATION AND AMINOALKYLATION OF OLEFINS: BLCCKING TECHNIQUES IN RADICAL CHAIN REACTIONS.《Tetrahedron Letters》.1961,(第7期), 第238-242页.

M. GAUTIER, et al..SYNTHESIS OF NEW FLUORINATED AMPHIPHILES RF-CH2CH2CONH2 AND RF-(CH2)n-CH(CONH2)-(CH2)m-RH BY PHOTOAMIDATION OF THE CORRESPONDING OLEFINS.《Journal of Fluorine Chemistry》.1989, 第44卷第419-432页.

W. H. URRY, et al..PEROXTDE-INDUCED ADDITIONS OF METHYL FORMATE TO OLEFINS.《J. Am. Chem. Soc.》.1953, 第75卷(第19期), 第4876-4877页.

审查员 孙丽丽

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

制备高度氟化的羧酸和它们的盐的方法

(57)摘要

一种制备高度氟化的羧酸和它们的盐以及它们的前体的方法,所述方法包括使通式(I)的高度氟化的烯烃:$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ (I)与根据通式(II)的甲酸衍生物:HCOR (II)在自由基引发剂存在下接触,以形成通式(III)的O-酯、S-酯、或酰胺加合物的形式的羧酸前体:$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ (III),并且水解式(III)的加合物以形成通式为(IV)的羧酸或其盐:$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO\ M^+$ (IV),其中,式(II)和(III)中,R表示残基O M^+、S M^+、OR``、SR'或NR`R``,其中R'和R"为彼此独立的直链的或支链的或环状的脂族或芳族残基,该残基包含至少一个碳原子且不具有α-H-原子,并且R_f表示H或全氟化的或部分氟化的、直链的、支链的、脂族的或芳族的、包含残基或氢的碳原子,n为1或0,m表示介于0和6之间的整数,并且M^+表示包括H^+的阳离子。

CN 102639481 B

1. 一种制备高度氟化的羧酸和它们的盐以及它们的前体的方法，所述方法包括：

使通式为 (I) 的高度氟化的烯烃：

$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ (I)

与根据通式 (II) 的甲酸衍生物：

HCOR (II)

在自由基引发剂存在下接触，并且在介于 30℃和 100℃之间的温度通过加热激活所述引发剂以形成通式为 (III) 的 O- 酯、S- 酯或酰胺加合物形式的羧酸前体：

$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ (III)，

以及任选地，如果要获得所述酸，水解式 (III) 的加合物以形成通式 (IV) 的羧酸或其盐：

$R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO\,M^+$ (IV)，

其中，式 (II) 和 (III) 中，R 表示残基 OR`、SR` 或 NR`R``，其中 R` 和 R`` 为彼此独立的直链的或支链的或环状的脂族或芳族残基，该残基包含至少一个碳原子且不具有 α-H- 原子，并且其中在式 (I)、(III) 和 (IV) 中 R_f 表示 H 或全氟化的或部分氟化的直链的、支链的、脂族的或芳族的包含碳原子的残基，并且 n 为 1 或 0，并且 m 表示介于 0 和 6 之间的整数，并且 M^+ 表示包括 H^+ 的阳离子，

其中，按用作反应物的烯烃的摩尔量计，所述高度氟化的羧酸的产率大于 70％。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 R_f 表示氟化的、直链的或支链的烷基残基，该烷基残基可包含一个或多个链中氧原子。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中 R_f 表示全氟化的、直链的或支链的烷基残基。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中

R_f 表示下列中的一个：

$R_{f'}-O-(CF_2)_{n'}-$，

$R_{f'}-(CF_2)_{n'}-$，

$R_{f'}-(O-CF_2)_{n'}-$，

$R_{f'}-(O-CF_2-CF_2)_{n'}-$，

$R_{f'}-(O-CF_2CF(CF_3))_{n'}-$，

$R_{f'}-(O-CF(CF_3)-CF_2)_{n'}-$

其中 $R_{f'}$ 为氟化的烷基残基，该烷基残基具有 1 到 12 个碳原子和零个或一个或多于一个的链中氧原子，并且其中 n' 表示 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中 $R_{f'}$ 为全氟化的烷基残基。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 R_f 包含 1 到 12 个碳原子。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 R 为 -OR` 并且 R` 为支链的烷基或支链的卤代烷基。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 R 为 -OR` 并且 R` 表示叔丁基 (tBu) 和金刚烷基基团。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述水解通过加入碱来进行。

制备高度氟化的羧酸和它们的盐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备高度氟化的羧酸和它们的盐的方法。

背景技术

[0002] 高度氟化的羧酸在氟化单体的水性乳液聚合中是有用的乳化剂。过去，通式 $CF_3-(CF_2)_n-COO^-M^+$ 的全氟化低分子量羧酸已被用于此种用途，其中 M^+ 表示一个阳离子且 n 表示介于 4 和 8 之间的整数。然而，出于各种原因，另外一些更易降解的氟化乳化剂已为人们所关注。

[0003] 已建议将氟化的聚醚羧酸和部分氟化的羧酸用作可供选择的乳化剂。具体地讲，(授予 Hintzer 等人的美国专利 US2007/0015937 中描述的)通式为 $[R_f-O-L-COO^-]_iXi^+$ 的高度氟化的氟代烷氧基羧酸已被发现为通常使用的全氟化链烷酸的可用的替代物，其中 L 表示亚烷基基团或脂烃基基团，R_f 表示直链的、部分或全部氟化的、掺杂一个或多个氧原子的脂族基团，Xi^+ 表示具有 i 价的阳离子且 i 为 1、2 或 3。

[0004] 已描述过多种制备这类高度氟化羧酸的方法。例如，(授予 Morita 等人的美国专利申请 No. 2006/0281946) 描述了一种基于四氟氧杂环丁烷的开环反应以制造酰基氟然后将其转化为羧酸的方法。然而，该方法麻烦且包含多种反应步骤。授予 Hintzer 等人的美国专利申请 No2007/0025902 描述了从醇开始的、使用诸如 RuO_4、OsO_4、高锰酸盐或氧化铬 (VI) 的强氧化剂的氟化羧酸的制备方法。虽然该反应可以工业规模进行并有良好收率，但由于环境原因，来自氧化剂的重金属残余必须回收，从而使该方法成本昂贵。因此，需要另外一种制备高度氟化的羧酸的方法。

发明内容

[0005] 本发明人发现氟化的羧酸可通过甲酸衍生物自由基加成到氟化的烯烃然后水解所得加合物而容易地制备。所述反应可作为一釜法反应进行。本文所提供的方法不需要使用重金属并因而是环保的。本文所提供的方法以良好的收率产生所述的酸(甚至在温和的温度下)，因此还是经济型的。

[0006] 因此，在下文中提供了制备高度氟化的羧酸和它们的盐以及它们的前体的方法，该方法包括

[0007] 使通式(I)的高度氟化的烯烃：

[0008] $R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CF=CF_2$ (I)

[0009] 与根据通式(II)的甲酸衍生物：

[0010] HCOR (II)

[0011] 在自由基引发剂存在下反应，并且激活所述自由基引发剂以形成通式(III)的 O- 酯、S- 酯或酰胺加合物：

[0012] $R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ (III)，

[0013] 以及，任选地，如果要获得所述酸，则水解式(III)的加合物以形成通式为(IV)的

羧酸或其盐：

[0014] $R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO\,M^+$ （IV），

[0015] 其中，式（II）和（III）中，R 表示残基 $O\,M^+$、$S\,M^+$、OR`、SR' 或 NR`R``，其中 R' 和 R" 为彼此独立的直链的或支链的或环状的脂族或芳族残基，该残基包含至少一个碳原子且不具有 α-H- 原子，并且其中在式（I）、（III）和（IV）中 R_f 表示 H 或全氟化的或部分氟化的直链的、支链的、脂族的或芳族的包含碳原子的残基，并且 n 为 1 或 0，并且 m 表示介于 0 和 6 之间的整数，并且 M^+ 表示包括 H^+ 的阳离子。

具体实施方式

[0016] 在详细解释本发明的任何实施例之前，应了解在本申请中本发明不限于在如下描述中提及的细节。本发明能够具有其他实施例并能以多种方式进行操作或实施。

[0017] 另外应当理解的是，本文中所用的用语和术语的目的是为了进行说明，不应被认为是限制性的。与使用意指限制性的“由……组成”相反，使用“包括”、“包含”、“含有”或“具有”并非意指限制性的，并且意在涵盖其后所列的（以及与其等价的）项目以及额外的项目。词语“由……组成”用于意指其后所列的项目（及其等同形式），但无任何另外的项目。“一”或“一种”的使用意指涵盖“一种或多种”。

[0018] 本文所列举的任何数值范围意为缩写，并明确包括该范围的下限值至上限值的所有值。例如，从 1% 至 50% 的浓度范围意为缩写并明确地公开在 1% 和 50% 之间的值，例如，2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9% 等等。

[0019] 本文所提供的方法允许合成通式（IV）的氟化的羧酸：

[0020] $R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COO\,M^+$ （IV），

[0021] 其中 n 表示 1 或 0，m 表示从 0 到 6 之间的整数（例如 1、2、3、4、5 和 6）并且 R_f 表示全氟化的或者部分氟化的、直链的、支链的、脂族的或芳族的包含碳原子的残基或者表示 H。使用术语“全氟化的”意指所述残基的所有氢原子都被氟原子取代。例如，残基 F_3C- 或 F_3C-O- 为全氟甲基或全氟甲氧基残基。通常，R_f 表示可能包含一个或多个链中氧原子的直链或支链的烷基残基。链中氧原子为掺杂在烷基残基的碳 - 碳链中间的氧原子。

[0022] R_f 的例子包括（但不限于）全氟烷基、全氟氧代烷基、全氟聚烷氧基、部分氟化的烷基、部分氟化的氧代烷基、部分氟化的聚烷氧基残基，其可为直链的、环状的或支链的。通常，R_f 可包含 1 到 14 个碳原子。具体的 R_f 的例子包括但不限于 F_3C-、F_3CO-、F_3CFHC-、F_5C_2-、F_3COF_2C-、F_3COF_2CO-、F_7C_3-、F_9C_4-、$F_{11}C_5-$、F_2HC-。另外的例子包括残基

[0023] $R_{f'}-O-(CF_2)_{n'}-$，

[0024] $R_{f'}-(CF_2)_{n'}-$，

[0025] $R_{f'}-(O-CF_2)_{n'}-$，

[0026] $R_{f'}-(O-CF_2-CF_2)_{n'}-$，

[0027] $R_{f'}-(O-CF_2CF(CF_3))_{n'}-$，

[0028] $R_{f'}-(O-CF(CF_3)-CF_2)_{n'}-$

[0029] 其中 $R_{f'}$ 为 H 或氟化或全氟化的、直链的或支链的烷基残基，该烷基残基具有 1 到 12 个碳原子和零个或一个或多于一个的链中氧原子，并且其中 n' 表示 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

[0030] 优选 R_f' 为 F_3C-、F_3COF_2C-、F_7C_3-、F_9C_4-、$F_{11}C_5$-。

[0031] 式(IV)中 M^+表示 H^+(游离酸的情况下)或一种阳离子,例如(但不限于)金属阳离子或有机阳离子(在该酸以其盐的形式存在的情况下)。金属阳离子包括(但不限于)Na^+和 K^+。有机阳离子包括但不限于铵离子(NH_4^+)、烷基铵、烷基膦等。

[0032] 这些酸或它们的盐可通过甲酸衍生物自由基加成到氟化烯烃或通式(I)的烯属醚来获得:

[0033] R_f-$(O)_n$-$(CF_2)_m$-$CF=CF_2$ (I)

[0034] 在式(I)中 n、m 和 R_f具有上述对于式(IV)同样的意思。应当理解,这些单元在反应中没有变化,因此,起始物(I)选择的 R_f、n 和 m 和最终产物(IV)的是一样的。

[0035] 甲酸衍生物为其中甲酸(HCOOH)的 OH 基团被基团 R 取代的那些。因此,甲酸衍生物可以表示为通式

[0036] HCOR (II)。

[0037] 应当理解,在式(II)中 CO 表示羰基基团而并非醚基。在式(II)中基团 R 表示 OM^+、SM^+、OR`、SR' 和 NR`R`` 基团,其中 M^+表示如上述对于式(IV)中为 M^+定义的阳离子。R' 和 R" 可为相同或不同,并且分别独立地表示直链的、环状的或支链的芳族或脂族残基,该残基包含至少一个碳原子且其中不具有 α-H- 原子。α-H- 原子为键合到分别与基团 OR'、SR' 和 NR'R" 上的 O、N 或 S 原子键合的碳原子上的 H 原子。

[0038] 残基 R' 和 R" 优选地为支链烷基基团例如叔丁基(tBu)、异丙基(iPr)或金刚烷基,或取代的烷基基团例如卤代烷基、烷氧基烷基、磺酰基烷基或它们的组合,例如(但不限于)-CCl_3,-SO_2-R'",其中 R'" 为烷基,例如叔丁基或卤代烷基基团(例如 CF_3基团)。优选的 R 的例子包括 -O-tBu、-O-iPr、-O-adamantyl、-O-CCl_3、-O-SO_2CF_3、-O-SO_2-OtBu、-O Na^+和 -O K^+

[0039] 为实现自由基加成,向起始物中添加了自由基引发剂。合适的自由基引发剂为由分解而生成自由基的化合物。分解可例如通过加热来引发或通过 IR- 或 UV- 照射或本领域已知的光化学照射来引发。

[0040] 可用的自由基引发剂或者抑制剂包括,例如,已知为有效的用于光化辐射或电子束辐射来交联包含烯键式不饱和单体的组合物的那些。此类引发剂包括二苯酮及其衍生物;安息香、α-甲基安息香、α-苯基安息香、α-烯丙基安息香、α-苄基安息香;安息香醚例如联苯酰二甲基缩酮(以商品名"IRGACURE™ 651"购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation of Tarrytown,New York),安息香甲醚,安息香乙醚,安息香正丁基醚;苯乙酮及其衍生物例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(以商品名"DAROCUR™ 1173"购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)和 1-羟基环己基苯基酮(以商品名"IRGACURE™184"同样购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)和 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(以商品名"IRGACURE™907"同样购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation);2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(以商品名"IRGACURE™369"购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation);芳基酮例如二苯酮及其衍生物和蒽醌及其衍生物;鎓盐例如重氮盐、碘鎓盐、锍盐;钛配合物例如以商品名"CGI™784DC"同样购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的那种);卤甲基硝基苯;以及单-和双-酰基膦例如以商品名"IRGACURE™1700"、"IRGACURE™

1800”、“IRGACURE™1850”、“IRGACURE™819”、“IRGACURE™ 2005”、“IRGACURE™2010”、“IRGACURE™2020”和“DAROCUR™ 4265”购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的那些。可用两种或者更多种的光引发剂的组合。示例包括二苯酮与 Irgacure™184 的混合物，以商品名“IRGACURE™500”商购获得。

[0041] 可用的热引发剂包括偶氮化合物，例如偶氮双异丁腈（AIBN）、偶氮 -2- 氰基戊酸等等，氢过氧化物例如异丙基苯基、叔丁基和叔戊基氢过氧化物、二烷基过氧化物例如二叔丁基和二异丙苯基过氧化物、过氧化酯例如过氧化苯甲酸叔丁酯和过氧化邻苯二甲酸二 - 叔丁酯、过氧化三甲基乙酸叔戊酯，二酰基过氧化物例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。优选的引发剂为热引发剂和可以在温和的温度下（优选地在介于约 40℃和约 100℃之间的温度下）被激活（即分解产生自由基）的那些引发剂。

[0042] 所述自由基的作用还能例如在电化学电池中以电化学方式引发，在这种情况下，自由基系由高电压产生。所述引发剂还可为化学自由基或者氧化还原体系，例如类似 TEMPO 的氮氧自由基。

[0043] 所用自由基引发剂的量取决于特定的反应。一般来讲，合适的引发剂浓度通常为相对于所述不饱和醚按摩尔计约 0.5 到约 40%，优选地约 5 到 15%。所述自由基引发剂可一次加入，或连续地、或不连续地例如在一定时间内多次地加入。可用引发剂的组合而不是单一的引发剂，或不同时间可用不同的引发剂。

[0044] 所述甲酸衍生物通常以相对于所述不饱和醚摩尔的过量使用。一般来讲，按照 3 到 5 倍摩尔的过量使用所述衍生物。在所述衍生物既用作反应物又用作溶剂的情况下该摩尔余量还可以更大。

[0045] 所述加成反应可以不需要溶剂来进行，也可以使用溶剂。典型的溶剂包括极性有机溶剂和 / 或水以及它们的组合。合适的溶剂包括例如乙腈、DMSO、DMF 等，还可以使用包括它们与水的混合物。已发现水和与水混溶的溶剂的比率（例如 H_2O ：乙腈）按体积计 1:1 到 4:1，优选 1.5:1 为合适的。另外还预计所述反应可在超临界介质（例如 sc-CO_2）或离子液体中进行。

[0046] 根据所用引发剂类型选择反应条件，并且应确保自由基引发剂被引发。一旦被引发，反应便通常可在温和的温度下进行，通常介于 30℃和 100℃之间。优选地，采用能在介于 30℃和 100℃之间通过加热引发的自由基引发剂以保持能耗较低。反应时间通常介于 6 到 24 小时。在例如要用气态烯烃用作反应物时，反应可在常压或增压下进行。

[0047] 甲酸衍生物自由基加成到不饱和氟化醚导致羧酸前体。根据所用甲酸衍生物的类型，前体可为（氧）酯、硫酯或酰胺。

[0048] 一般来讲，所述前体对应于通式

[0049] $R_f-O_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR$ （III），

[0050] 其中 n、m 和 R_f 如上述定义。应当理解，起始物（所述不饱和醚）中所用的 R_f、n 和 m 将在整个反应保持不变。

[0051] 所述前体可藉制备化学中的习知的方法例如蒸馏来分离。通常，所述前体直接被转变为羧酸或它们相应的盐而不用藉在反应混合物中水解它们而将其分离。这通常能通过加碱实现。通常可用含水的碱溶液例如氢氧化钠或氢氧化钾。

[0052] 分离所得的酸可通过使该酸变成其游离酸形式（必要时通过充分地降低 pH 值）、从

水相中分离所形成的酸并通过蒸馏纯化它们。也可以用不与水相混溶的有机溶剂来萃取该酸。

[0053] 用作反应产物形成的酯也可通过分馏从反应介质中分离出来。本发明所公开的反应的一个优点是它可以作为一釜法反应进行。本文所提供的方法不需要使用重金属并因而是环保的。本文所提供的方法以良好的产率产出所述酸，例如产率可大于 50%，大于 70% 或者甚至大于 80%（按用作反应物的烯烃的摩尔量计）。甚至在温和的温度下（例如介于 30℃和 100℃之间）就可获得这样的产率。

[0054] 下面提供以下实例进一步说明本发明，但这并不意味着要以任何方式限制本发明。

[0055] 实例

[0056] 试剂和化学品

[0057] TAPPI-75-AL=75% 的过氧化新戊酸叔丁酯在脂族中的溶液（CASNo.029240-17-3；(Degussa Initiators,Pullach,Germany：Trigonox125-C75，产品编码 436321）。

[0058] PERKADOX 16S=96% 的过氧化二碳酸二 (4- 叔丁基）环己酯（CASNo.015520-11-3；Akzo Nobel；产品编码 661041）。

[0059] TRIGONOX 21S=99% 的叔丁基过氧 -2- 乙基己酸酯（CAS No.003006-82-4；Akzo Nobel；产品编码 658151）。

[0060] MV-31=1,1,2,2,3,3- 六氟 -1- 三氟代甲氧基 -3- 三氟乙烯氧基 - 丙烷（Dyneon GmbH,Burgkirchen）。

[0061] MA-31=1,1,2,3,3- 五氟 -3-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-（三氟代甲氧基）丙氧基］丙烯 -1（Dynon GmbH,Burgkirchen）。

[0062] DONA=2,2,3- 三氟 -3-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-（三氟代甲氧基）丙氧基］丙酸（Dneon GmbH,Burgkirchen）。

[0063] 甲酸叔丁酯（CAS No.762-75-4；Fluka,Cat.No.06513）。

[0064] 甲酸钠（CAS No.141-53-7；Sigma-Aldrich 71541）。

[0065] 测定

[0066] ^{1}H- 核磁共振测定在 Bruker DPX 200MHz 上进行，^{1}H 的核磁共振（TMS）发生在 200.13MHz，而 ^{19}F 的核磁共振（$CFCl_3$）发生在 188.31MHz。

[0067] 实例 1：

[0068] 2,2,3- 三氟 -3-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-（三氟代甲氧基）丙氧基］丙酸叔丁酯 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

[0069] 将 24.90g（75 毫摩尔）的 MV-31 与 76.57g（0.75 摩尔）的甲酸叔丁酯以及 3ml（10.5 毫摩尔）的 TAPPI-75-AL 混合。混合物在 60℃下搅拌 18 小时。然后使用 200mm 的 Vigreaux 蒸馏柱从反应混合物中蒸馏出甲酸叔丁酯，并且将该初级产物在真空中蒸馏产出 23.90g（55.05 毫摩尔）的澄清的无色液体；在 75mmHg 下，沸点为 94-96℃。产率 73%。

[0070] 实例 2：

[0071] 2,2,3- 三氟 -3-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-（三氟代甲氧基）丙氧基］丙酸叔丁酯 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

[0072] 将 108.37g（0.33 摩尔）的 MV-31 与 200g（1.96 摩尔）的甲酸叔丁酯以及 13g

(32.6 毫摩尔)的 Perkadox 16S 混合。混合物在 52-55℃搅拌 24 小时。然后从反应混合物中蒸馏出甲酸叔丁酯,并且将该初级产物在真空中蒸馏产出 131.25g (0,3 摩尔)的澄清的无色液体。产率 93%。

[0073] 实例 3:

[0074] 2,2,3,4,4- 五氟 -4-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-(三氟代甲氧基) 丙氧基] 丁酸叔丁酯 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

[0075] 将 18g (47 毫摩尔)的 MA-31 与 25.1g (0.25 摩尔)的甲酸叔丁酯以及 2g (5 毫摩尔)的 Perkadox 16S 混合。混合物在 55-58℃搅拌 17 小时。然后再添加 2g (5 毫摩尔)的 Perkadox 16S,并且将反应混合物在同样的温度范围内再搅拌 15 小时。从反应混合物中蒸馏出甲酸正丁酯,并且将该初级产物在真空中蒸馏产出 18.94g 的(39.12 毫摩尔)的澄清的无色液体 ;在 75mmHg 下,沸点为 102℃。仅有痕量的相应的异构(iso-)衍生物存在于所得的产品中,见实例 6。产率 83%。

[0076] 实例 4:

[0077] 2,2,3- 三氟 -3-(1,1,2,2,3,3- 六氟 -3- 三氟代甲氧基 - 丙氧基)- 丙酸 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$

[0078] 向包含 200ml 去离子水和 150ml 乙腈的混合物的 37.1g (0.54 摩尔)的甲酸钠溶液中添加 60.2g (181,30 毫摩尔)的 MV-31 和 8ml (28 毫摩尔)的 TAPPI-75-AL。混合物在 54-58℃回流下搅拌 18 小时,随着产物的形成,反应混合物的温度升高 ;另外的 8ml 的 TAPPI-75-AL 和反应混合物在 58-65℃搅拌 16 小时。反应混合物用硫酸酸化到 pH=1 并且将形成的底部物相分离,并以 10% 的硫酸溶液清洗三次(3×100ml)。真空蒸馏粗产物,产出 58.82g (155.30 摩尔)的酸 ;在 15mmHg 下,沸点为 87.7℃。产率 85%。

[0079] 实例 5:

[0080] 2,2,3- 三氟 -3-(1,1,2,2,3,3- 六氟 -3- 三氟代甲氧基 - 丙氧基)- 丙酸 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$

[0081] 重复实例 4 中述的反应,使用 Trigonox 21S(2×8gr,74 毫摩尔)代替 TAPPI-75-AL 用作自由基引发剂。把所述 Trigonox 21S 以 16 小时的间隔分成两部分加入。在反应过程中反应温度没有显著变化,且在一直回流下保持在 53-55℃之间。产物的形成用 ^{19}F 核磁共振来跟踪。

[0082] 实例 6:

[0083] 2,2,3,4,4- 五氟 -4-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-(三氟代甲氧基) 丙氧基] 丙酸 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OH${A} 和异构体(iso-)为 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF(CF_2H)-C(O)OH${B}

[0084] 将 11g (162 毫摩尔)的甲酸钠溶解于包含 67ml 的去离子水和 50ml 的乙腈的混合物中。向所得混合物中加入 20.4g(53.4 毫摩尔)的 MA-31 和 6ml(21 毫摩尔)TAPPI-75-AL 并且将混合物在 60℃下搅拌 24 小时。反应产物未做分离。反应物的 ^{19}F 核磁共振谱和气相色谱揭示 :起始的烯丙基醚几乎定量的转化率以及两种同分异构结构的酸的形成 :A/B=1.8/1

[0085] 实例 7:

[0086] 2,2,3- 三氟 -3-[1,1,2,2,3,3- 六氟 -3-(三氟代甲氧基) 丙氧基] 丙酰胺

$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)NH_2$

[0087] 把包含 57.32g(172,63 毫摩尔)的 MV-31、150ml 甲酰胺、70ml 乙腈和 8.53ml(29.8 毫摩尔)的 TAPPI-75-AL 的混合物在 55-57℃下搅拌 18 小时。通过 ^{19}F 核磁共振谱和气相色谱观察到酰胺的形成。