



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347853 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201180067258. 8

(22) 申请日 2011. 12. 13

(30) 优先权数据

61/424, 138 2010. 12. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064557 2011. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/082695 EN 2012. 06. 21

(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 米格尔·A·格拉 福士达夫

裘再明

(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 313/02 (2006. 01)

C07C 313/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1189169 A, 1998. 07. 29, 说明书第 7 页实
验 2.

US 4626553 A, 1986. 12. 02, 说明书第 10-11
栏.

审查员 王健

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

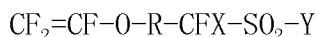
全氟乙烯基醚亚磺酸及其盐的制备

(57) 摘要

本文提供了用于制备全氟乙烯基醚亚磺酸盐的方法, 所述方法包括 :a) 提供全氟乙烯基醚磺酰卤 ;和 b) 在有机质子溶剂中用还原剂还原所述全氟乙烯基醚磺酰卤。

1. 一种方法,所述方法包括:

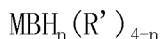
a) 提供由下式 (I) 表示的全氟乙烯基醚磺酰卤:



其中 Y 为 Cl 或 F, X 为 F 或直链或支链的全氟化烷基,并且 R 为直链或支链的全氟化连接基团,该连接基团可为饱和或未饱和的、取代或未取代的;和

b) 在有机质子溶剂中用还原剂还原所述全氟乙烯基醚磺酰卤,其中所述还原剂由式 (II) 和式 (III) 中的一者表示,其中

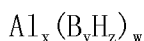
式 (II) 为:



其中 n 为 1、2、3 或 4, M 为碱金属,并且 R' 为 R''、OR''、OH 或 OC(O)R'', 其中 R'' 为 C1 至 C6 直链或支链的烷基;和

或

式 (III) 为:



其中 x 为 0 或 1, y 为 1 或 2, z 为 3、4、5 或 6, 并且 w 为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述方法进一步包括将酸添加到所述全氟乙烯基醚磺酰卤中以制备全氟乙烯基醚亚磺酸。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述方法进一步包括将碱添加到所述全氟乙烯基醚亚磺酸中以制备全氟乙烯基醚亚磺酸盐。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 R 选自: $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-[(\text{CF}_2)_c-\text{O}]_d$ 以及它们的组合,其中 a、b、c 和 d 独立地至少为 1。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$, 并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$, 并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$, 并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氢化物还原剂选自包括 NaBH_4 和 KBH_4 的群组。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中以如下方式进行在有机质子溶剂中用还原剂还原所述全氟乙烯基醚磺酰卤的步骤,所述方式为将所述还原剂添加到所述全氟乙烯基醚磺酰卤与所述有机质子溶剂的混合物中。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中以如下方式进行在有机质子溶剂中用还原剂还原所述全氟乙烯基醚磺酰卤的步骤,所述方式为将所述全氟乙烯基醚磺酰卤添加到所述还原剂与所述有机质子溶剂的混合物中。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机质子溶剂选自包括以下的群组: C_1-C_4 醇

和包含醚的 C₁-C₄ 醇。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机质子溶剂还包括至少一种共溶剂。

全氟乙烯基醚亚磺酸及其盐的制备

[0001] 本发明涉及制备单体全氟乙烯基醚亚磺酸及其盐的方法。

背景技术

[0002] 全氟乙烯基醚亚磺酸及其盐具有在自由基聚合反应中作为引发剂的效用。

[0003] 用于合成含氟化合物亚磺酸盐的方法已在文献中有所报道。例如,可使用亚硫酸盐外加氧化剂、羟甲亚磺酸盐、硫脲二氧化物或连二亚硫酸钠在水和诸如乙腈、二醇、二甘醇和醇的共溶剂中经由脱卤和亚磺化反应,由对应的全氟烷烃卤化物制备全氟烷烃亚磺酸盐。

[0004] 还可使用亚硫酸盐、肼、连二亚硫酸盐和锌在诸如二噁烷、二甲氧基乙烷、二-正丁基醚、四氢呋喃 (THF) 和二甘醇二乙醚的溶剂中通过还原对应的全氟烷烃磺酰卤化物来制备氟烃亚磺酸盐。这些方法报道于:美国专利 No. 3,420,877;美国专利 No. 5,285,002 (Grootaert);美国专利 No. 5,639,837 (Farnham 等人);美国专利 No. 6,462,228 (Dams);日本特开平专利公布 No. 2006131588 (Aoki);W003/10647 (Moll);C. M. Hu、F. L. Quing 和 W. Y. Huang 的, J Org Chem (有机化学期刊),1991,2801-2804;W. Y. Huang 的, Journal of Fluorine Chemistry (氟化学杂志),58,1992,1-8;W. Y. Huang、B. N. Huang 和 W. Wang 的, Acta Chim. Sinica (化学学报) (英文版),1986,178-184,和 Acta Chim. Sinica (化学学报) (英文版),1986,68-72;F. H. Wu 和 B. N. Huang 的, Journal of Fluorine Chemistry (氟化学杂志),67,1994,233-234;C. M. Hu、F. L. Quing 和 W. Y. Huang 的, Journal of Fluorine Chemistry (氟化学杂志),42,1989,145-148。

[0005] 对于某些官能化起始物,这些方法呈现出若干缺点,包括慢的反应时间、大量的副产物(其通常必须从亚磺酸盐中除去)以及需要使用对其中最终采用亚磺酸盐的工艺(如自由基聚合反应)具有负面影响的共溶剂。

[0006] 聚合物氟亚磺酸盐还已利用例如氟磺酰卤化物聚合物侧链的还原和卤化烷聚合物侧链的脱卤与亚磺化的方法来合成,例如美国专利 No. 4,544,458 (Grot 等人)和日本专利 No. 52-24176 (Seko 等人)中所报道。

[0007] 尽管已用常规方法合成某些官能化聚合物亚磺酸盐,但是合成对应单体官能化全氟烷基亚磺酸盐的常规方法导致不良的产率和需要附加分离和纯化步骤进行处理的许多副产物。参见例如美国专利 No. 5,639,837 (Farnham 等人)。

[0008] 因此,一直需要用于制备氟化亚磺酸盐,特别是官能化氟化亚磺酸盐的改善的方法,该方法无需对所得的反应混合物进行进一步处理和纯化。也希望提高氟化亚磺酸盐的产率。

发明内容

[0009] 在一个方面,本说明书提供了一种方法,该方法包括:

[0010] a) 提供由下式 (I) 表示的全氟乙烯基醚磺酰卤:

[0011] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}-\text{CFX}-\text{SO}_2-\text{Y}$

[0012] 其中 Y 为 Cl 或 F, X 为 F 或直链或支链的全氟化烷基, 并且 R 为直链或支链的全氟化连接基团, 该连接基团可为饱和或未饱和的、取代或未取代的; 和

[0013] b) 在有机质子溶剂中用还原剂还原全氟乙烯基醚磺酰卤, 其中还原剂由式 (II) 和式 (III) 中的一者表示, 其中

[0014] 式 (II) 为:

[0015] $\text{MBH}_n(\text{R}')_{4-n}$

[0016] 其中 n 为 1、2、3 或 4, M 为碱金属, 并且 R' 为 R''、OR''、OH 或 OC(O)R'', 其中 R'' 为 C1 至 C6 直链或支链的烷基; 和

[0017] 或

[0018] 式 (III) 为:

[0019] $\text{Al}_x(\text{B}_y\text{H}_z)_w$

[0020] 其中 x 为 0 或 1, y 为 1 或 2, z 为 3、4、5 或 6, 并且 w 为 1、2 或 3。

[0021] 在一些实施例中, 该方法进一步包括添加酸以制备全氟乙烯基醚亚磺酸的步骤。在一些实施例中, 该方法进一步包括向全氟乙烯基醚亚磺酸中添加碱以制备全氟乙烯基醚亚磺酸盐的步骤。

[0022] 在一个方面, R 选自: $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-[O-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 以及它们的组合, 其中 a、b、c 和 d 独立地至少为 1。在另一方面, 本发明方法中使用的全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$, 并且通过本发明的方法形成的全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。在另一方面, 本发明方法中使用的全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$, 并且通过本发明的方法形成的全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。在另一方面, 本发明方法中使用的全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$, 并且通过本发明的方法形成的全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$, 其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

[0023] 在本发明的一些实施例中, 氢化物还原剂选自包括 NaBH_4 和 KBH_4 的群组。

[0024] 在另一方面, 以如下方式进行在有机质子溶剂中用还原剂还原全氟乙烯基醚磺酰卤的步骤, 所述方式为将还原剂添加到全氟乙烯基醚磺酰卤与有机质子溶剂的混合物中。

[0025] 在一些实施例中, 溶剂选自包括以下的群组: C_1-C_4 醇和包含醚的 C_1-C_4 醇。在一些实施例中, 溶剂还包括至少一种共溶剂。

[0026] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”, 本发明的其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0027] 如本文所用, 术语:

[0028] “一个”、“一种”和“所述”可交换使用并意指一个或多个; 以及“和 / 或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生, 例如 A 和 / 或 B 包括 (A 和 B) 和 (A 或 B)。另外, 本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值 (如, 1 到 10 包括 1.4、1.9、2.33、5.75、9.98 等)。另外, 本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目 (如至少 2 个、至少

4 个、至少 6 个、至少 8 个、至少 10 个、至少 25 个、至少 50 个、至少 100 个等等)。

[0029] “亚磺酸盐”用来表示亚磺酸和亚磺酸盐两者。另外在本文中,“氟亚磺酸盐”和“氟化亚磺酸盐”可交换使用以表示包含至少一个氟原子的亚磺酸和亚磺酸盐。

[0030] 可用于本发明的全氟乙烯基醚磺酰卤可由式 (I) 表示。全氟乙烯基醚磺酰卤可包含单一全氟乙烯基醚磺酰卤化合物或全氟乙烯基醚磺酰卤的混合物。在一些实施例中,全氟化连接基团 R 为饱和或未饱和的、直链或支链的部分。R 可为取代的,例如被一个或多个取代基,或 R 可为未取代的。全氟化连接基团可任选地包含悬链杂原子,例如、氮、氧或硫原子,其以使得杂原子键合到全氟化连接基团的至少两个碳原子上的方式置换全氟化连接基团 R 的一个或多个碳原子。在一些实施例中,R 选自: $-(CF_2)_a-$ 、 $-(CF_2)_a-O-(CF_2)_b-$ 和 $-(CF_2)_a-[O-(CF_2)_b]_c-$ 、 $-(CF_2)_a-O-[(CF_2)_c-O]_d-$ 以及它们的组合,其中 a、b、c 和 d 独立地至少为 1。在一些实施例中,R 将具有约 1、2、5 或甚至 7 至约 10、12、15、18 或甚至 20 个碳原子。

[0031] 可用于本发明的示例性全氟乙烯基醚磺酰卤包括:

[0032] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2F$

[0033] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0034] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2-SO_2F$

[0035] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0036] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF-SO_2F$

[0037] |

[0038] CF_3

[0039] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF-SO_2Cl$

[0040] |

[0041] CF_3

[0042] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2F$

[0043] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0044] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2F$

[0045] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0046] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2F$

[0047] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0048] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-O-CF-SO_2F$

[0049] |

[0050] CF_3

[0051] $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-O-CF-SO_2Cl$

[0052] |

[0053] CF_3

[0054] $CF_2=CF-O-[CF_2CF(CF_3)-O]-CF_2CF_2-SO_2F$

[0055] $CF_2=CF-O-[CF_2CF(CF_3)-O]-CF_2CF_2-SO_2Cl$

[0056] $CF_2=CF-O-[CF_2CF(CF_3)-O]-CF_2CF-SO_2F$

[0057] |

[0058] CF_3

[0059] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0060] |

[0061] CF_3

[0062] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0063] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0064] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_3-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0065] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_3-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0066] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_4-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0067] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_4-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0068] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0069] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0070] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0071] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0072] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0073] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0074] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

[0075] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0076] 溶剂包括至少一种有机质子溶剂。在一些实施例中,溶剂可包括 760 托下的沸点为 110℃或更低的一种或多种醇。示例性可用有机质子溶剂包括甲酸、乙酸和醇。在一些实施例中,溶剂不包含水。低级链烷醇,特别是具有 1 至 4 个碳原子的链烷醇优选地用于所述方法中作为溶剂。在一些实施例中,低级链烷醇可包含另外的氧基团,例如甲氧基。示例性可用醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、甲氧基乙醇和二醇。在一些实施例中,溶剂为乙醇。在一些实施例中,溶剂为异丙醇。

[0077] 在一些实施例中,除至少一种有机质子溶剂外可存在共溶剂。在一些实施例中,共溶剂可为另外的有机质子溶剂。在一些实施例中,共溶剂可为非质子溶剂。在一些实施例中,共溶剂可包括四氢呋喃 (THF)、甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺 (DMF)、二乙醚或水。

[0078] 溶剂的存在量应足够允许在反应期间充分搅拌和热传递。在一些实施例中,可在反应结束后移除溶剂以实现氟亚磺酸盐产物纯度的所需水平。在一些实施例中,共溶剂的存在量可高达溶剂和共溶剂组合总量的 90 重量 %。

[0079] 可使用任何常规方法来移除溶剂,例如萃取、减压蒸馏、重结晶、柱层析和其它已知的分离方法。

[0080] 可用于本发明一些实施例中的还原剂包括由式 (II) 表示的那些 $:\text{MBH}_n(\text{R}')_{4-n}$, 其中 n 为 1、2、3 或 4, M 为碱金属, 并且 R' 为 R'', OR'', OH 或 OC(O)R'', 其中 R'' 为 C1 至 C6 直链或支链的烷基。在一些实施例中,可用的氢化物还原剂包括硼氢化钠、硼氢化钾和硼氢化锂。在本发明的一些实施例中,可用的还原剂包括由式 (III) 表示的那些 $:\text{Al}_x(\text{B}_y\text{H}_z)_w$, 其中 x 为 0 或 1, y 为 1 或 2, z 为 3、4、5 或 6, 并且 w 为 1、2 或 3。用于本发明一些实施例中的示例性还原剂包括 NaBH_4 、 KBH_4 、 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 、 LiBH_4 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 、 NaBH_3CN 、 $\text{LiBH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{LiBH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 BH_3 和 B_2H_6 。

[0081] 其它可用的还原剂包括氢、肼、二异丁基氢化铝、氢化钠、氢化锂、氢化钾、氢化铝、

氢化钙、氢化铝锂、一-、二-或三（低级烷氧基）碱金属铝氢化物、一-、二-或三（低级烷氧基低级烷氧基）碱金属铝氢化物、二（低级烷基）铝氢化物、碱金属氰基硼氢化物、三（低级烷基）锡氢化物、三（芳基）锡氢化物等等。

[0082] 在一些实施例中，通过向全氟乙烷基醚磺酰卤-溶剂混合物中添加还原剂来进行本发明的方法。或者，还可通过向还原剂-溶剂混合物中添加全氟乙烷基醚磺酰卤来进行所述方法。

[0083] 在一些实施例中，还原步骤的过程在无氧环境中进行。在一些实施例中，无氧环境可通过使用氮气来实现。

[0084] 在一些实施例中，还原步骤的过程使用不包含水的干燥、无湿溶剂进行。

[0085] 可以使得还原剂与全氟乙烷基醚磺酰卤的摩尔比率在至少 0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5 或甚至 1.7 至至多 1.8、1.9、2.0 或甚至 3.0 的范围内的量添加还原剂。在一些实施例中，还原剂与全氟乙烷基醚磺酰卤的摩尔比率为 1.7 至 1.8。在一些实施例中，还原剂与全氟乙烷基醚磺酰卤的摩尔比率为 1.8。

[0086] 亚磺酸（包括溶剂与亚磺酸的混合物）的温度应保持在 120°C 以下以防止亚磺酸基的分解。

[0087] 在一些实施例中，还原剂的添加在介于约 -20°C 至约 100°C 之间的温度下进行。例如，可在将反应溶液保持在约 -20°C、-10°C、0°C 或甚至 10°C 至约 20°C、40°C、60°C、80°C 或甚至 100°C 的温度的同时添加还原剂。在一些实施例中，添加还原剂的温度范围介于 0°C 和 30°C 之间。在一些实施例中，添加还原剂之后，使还原反应混合物升温至室温。在一些实施例中，可在反应时间期间将反应混合物的温度保持在约 -20°C、-10°C、0°C 或甚至 10°C 至约 20°C、40°C、60°C、80°C 或甚至 100°C 的温度。

[0088] 在一些实施例中，还原步骤的添加时间可持续、最多 2 小时、最多 4 小时或最多 10 小时。在一些实施例中，添加时间可持续更长时间、最多 15 小时、最多 20 小时或甚至最多 24 小时。

[0089] 为生成游离的全氟乙烷基醚亚磺酸，可在还原反应之后立即添加酸。在一些实施例中，可添加强酸，例如盐酸、硝酸或硫酸。在一些实施例中，当反应混合物达到室温如 23°C 时添加酸。在一些实施例中，可在针对还原步骤的所需添加时间结束时，例如在添加还原剂后 2 小时、4 小时、10 小时、15 小时、20 小时或 24 小时添加酸。在一些实施例中，以足够将反应混合物的 pH 降低至 pH5、pH3 或甚至 pH1 的量添加酸。

[0090] 如果需要，游离的全氟乙烷基醚亚磺酸可通过添加碱的附加步骤而转化成酸盐。在一些实施例中，碱可为碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠和氢氧化钾或碱土金属氢氧化物。在一些实施例中，碱可为氢氧化铵。

[0091] 在一些实施例中，以足够中和溶液的量添加碱。在一些实施例中，未添加过量的碱。在一些实施例中，可将碱添加到全氟乙烷基醚亚磺酸的水溶液中以确保充分滴定。添加碱之后，可使用真空汽提来移除水和分离纯盐。在一些实施例中，可将最终的盐用水稀释以制备全氟乙烷基醚亚磺酸盐的水溶液。

[0092] 氟亚磺酸盐产物主要包括用于反应混合物中的氟代脂族磺酰卤化物的氟亚磺酸盐衍生物。通常，基于氟亚磺酸盐产物的总重量，氟亚磺酸盐产物将包括至少约 20、40、50、60、70、80 或甚至 90 重量 % 的氟亚磺酸盐化合物。

[0093] 可通过本发明的方法获得的示例性全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括：

[0094] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0095] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Na}$

[0096] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{K}$

[0097] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}_4$

[0098] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0099] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}-\text{SO}_2\text{H}$

[0100] |

[0101] CF_3

[0102] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0103] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Na}$

[0104] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{K}$

[0105] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}_4$

[0106] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}-\text{SO}_2\text{H}$

[0107] |

[0108] CF_3

[0109] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0110] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0111] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0112] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Na}$

[0113] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{K}$

[0114] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}_4$

[0115] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}-\text{SO}_2\text{H}$

[0116] |

[0117] CF_3

[0118] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0119] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_3-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0120] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_4-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0121] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0122] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0123] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0124] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$

[0125] 氟化烯烃可用作制备含氟聚合物的共聚单体。根据本发明的方法制备的氟化亚磺酸盐产物特别适于引发烯键式不饱和单体的自由基聚合。可使用氟化亚磺酸盐产物来引发可聚合混合物的均聚或共聚，可聚合混合物包括含氟烯键式不饱和单体，和任选地，不含氟的末端不饱和的单烯烃共聚单体（如乙烯或丙烯）或含碘或含溴的固化部位共聚单体。其中可使用本发明氟亚磺酸盐的聚合技术通常包括在水介质中进行乳液聚合或悬浮聚合。

[0126] 根据本发明的方法制备的氟亚磺酸盐特别可用于制备不含离子末端的氟聚合物，其有利于聚合物的处理。通过本发明的方法制备的氟亚磺酸盐可用作表面活性剂、引发剂、

反应性中间体和反应性单体以生成独特的支链含氟聚合物。

[0127] 下面的实施例是本发明主题的代表：

[0128] 1. 一种制备全氟乙烯基醚亚磺酸盐的方法，该方法包括：

[0129] a) 提供由下式 (I) 表示的全氟乙烯基醚磺酰卤：

[0130] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}-\text{CFX}-\text{SO}_2-\text{Y}$

[0131] 其中 Y 为 Cl 或 F, X 为 F 或直链或支链的全氟化烷基，并且 R 为直链或支链的全氟化连接基团，该连接基团可为饱和或未饱和的、取代或未取代的并且任选地包含悬链杂原子；和

[0132] b) 在有机质子溶剂中用还原剂还原全氟乙烯基醚磺酰卤，其中该还原剂由下式中的一者表示：

[0133] 式 (II)：

[0134] $\text{MBH}_n(\text{R}')_{4-n}$

[0135] 其中 n 为 1、2、3 或 4, M 为碱金属，并且 R' 为 R''、OR''、OH 或 OC(O)R''，其中 R'' 为 C1 至 C6 直链或支链的烷基；

[0136] 或

[0137] 式 (III)：

[0138] $\text{Al}_x(\text{B}_y\text{H}_z)_w$

[0139] 其中 x 为 0 或 1, y 为 1 或 2, z 为 3、4、5 或 6, 并且 w 为 1、2 或 3。

[0140] 2. 根据实施例 1 所述的方法，其中所述方法进一步包括添加酸以制备全氟乙烯基醚亚磺酸的步骤。

[0141] 3. 根据实施例 2 所述的方法，其中所述方法进一步包括向全氟乙烯基醚亚磺酸中添加碱以制备全氟乙烯基醚亚磺酸盐的步骤。

[0142] 4. 根据前述实施例中任一项所述的组合物，其中 R 选自： $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-[\text{O}-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-[(\text{CF}_2)_a-\text{O}]_b-[(\text{CF}_2)_c-\text{O}]_d$ 以及它们的组合，其中 a、b、c 和 d 独立地至少为 1。

[0143] 5. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$ ，并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{M}'$ ，其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

[0144] 6. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ，并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$ ，其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

[0145] 7. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中所述全氟乙烯基醚磺酰卤包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ，并且所述全氟乙烯基醚亚磺酸盐包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{M}'$ ，其中 M' 为氢或有机或无机阳离子。

[0146] 8. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中所述氢化物还原剂选自包括 NaBH_4 和 KBH_4 的群组。

[0147] 9. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中以如下方式进行在有机质子溶剂中用还原剂还原全氟乙烯基醚磺酰卤的步骤，所述方式为将还原剂添加到全氟乙烯基醚磺酰卤与有机质子溶剂的混合物中。

[0148] 10. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中以如下方式进行在有机质子溶剂中用还原剂还原全氟乙烯基醚磺酰卤的步骤, 所述方式为将全氟乙烯基醚磺酰卤添加到还原剂与有机质子溶剂的混合物中。

[0149] 11. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中所述溶剂选自包括以下的群组: C_1 - C_4 醇和包含醚的 C_1 - C_4 醇。

[0150] 12. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中所述溶剂还包括至少一种共溶剂。

[0151] 实例

[0152] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例, 但是这些实例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。在这些实例中, 除非另外指明, 否则所有份数、百分比、比例、比率等均按重量计。除非另外指明, 否则所有试剂均获自或可得自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis.) 或可通过已知的方法来合成。

[0153] 以下实例中使用这些缩写: g= 克; min= 分钟; cm= 厘米; mm= 毫米; ml= 毫升; 和 mmHg= 毫米汞柱。

[0154] 以下实例仅用于说明的目的, 不旨在以任何方式限制附带的权利要求书的范围。

[0155] 材料

[0156]

材料	来源
MV4S	$CF_2=CF-O-C_4F_8-SO_2F$, 根据 US 6,624,328 (Guerra) 的实例 (步骤 A 至 C) 中所述进行制备
MV4SO ₂ H	$CF_2=CFOC_4F_8SO_2H$ (按照实例合成)
MV4SO ₂ NH ₄	$CF_2=CFOC_4F_8SO_2NH_4$ (按照实例合成)
MV3b2S	$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$, 可得自佛罗里达州阿拉楚阿的 SynQuest (SynQuestLab, Alachua FL)
MV3b2SO ₂ H	$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2H$ (按照实例合成)
MV3b2SO ₂ NH ₄	$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NH_4$ (按照实例合成)

[0157] 比较例 1

[0158] 将 250g (0.66mol) MV4S 和 500g 四氢呋喃 (THF) 添加到 3 颈圆底烧瓶中, 将溶液搅拌并冷却至 0°C。通过固体加料漏斗经一小时分批添加 47g (1.2mol) NaBH₄。未观察到放热。在添加 NaBH₄ 的整个过程中, 将反应保持在 10°C 以下。移除溶液, 使浆液升温至 20°C。随后进行升至 71°C 的非常放热反应。在使反应回到 20°C 之后, 缓慢添加 650g 水中的 130g 浓硫酸以产生两个相。将含氟化合物下相真空汽提过夜, 过滤移除固体后产生 116g 微黄色油状物。核磁共振光谱法 (NMR) 得到所需的 MV4SO₂H, 产率为 23%。

[0159] 比较例 2

[0160] 将 50g (0.13mol) MV4S 和 120g 二甲基甲酰胺 (DMF) 在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶中, 并将溶液用氮气吹扫并冷却至 0°C。将 8.9g (0.23mol) NaBH₄ 经一小时分批添加,

每份 5℃放热。在添加 NaBH_4 的整个过程中,将反应保持在 13℃以下。使烧瓶升温至 20℃并将浆液搅拌 30 分钟。缓慢添加 250g 水中的 50g 浓硫酸。形成单相溶液,并用 150g 甲基叔丁基醚 (MTBE) 萃取顶相。将顶相真空汽提以移除溶剂,得到 48.5g 反应混合物。NMR 得到极少的所需 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$ 产物。

[0161] 比较例 3

[0162] 将 50g (0.13mol) MV_4S 和 120g 试剂级 1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)在搅拌的同时置于 1L3 颈圆底烧瓶中,用氮气吹扫并冷却至 0℃。经一小时分批添加 8.9g (0.23mol) NaBH_4 , 每份 5℃放热。在添加 NaBH_4 的整个过程中,将反应保持在 19℃以下。使烧瓶升温至 20℃,发生使温度升至 80℃的放热反应。反应温度冷却至 20℃之后,缓慢添加 250g 水中的 50g 浓硫酸。形成单相溶液,并用 150g 甲基叔丁基醚 (MTBE) 萃取顶相。将顶相真空汽提以移除溶剂,得到 37.8g 反应混合物。NMR 得到极少的乙烯基醚产物。

[0163] 实例 1

[0164] 将 50g (0.13mol) MV_4S 和 150ml 试剂级乙醇添加到 1 升 3 颈圆底烧瓶中。将溶液搅拌并冷却至 0℃。经 30 分钟分批添加 3.4g (0.09mol) NaBH_4 , 每份 5℃放热升温。在添加 NaBH_4 的整个过程中,将反应保持在 10℃以下。使烧瓶升温至 20℃并将浆液搅拌 30 分钟。缓慢添加 200g 水中的 26g 浓 H_2SO_4 , 导致温度升至 32℃。回收 31g 未反应的 MV_4S 的含氟化合物下相。将清澈的顶部溶液用 110g 甲基叔丁基醚 (MTBE) 萃取并用真空汽提,以回收 28g 半固体材料。半固体材料仍包含一些水、乙醇和盐。NMR 得到所需的 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$, 产率基于反应的 MV_4S 为 86%。

[0165] 实例 2

[0166] 按照与实例 1 相同的方式进行实例 2,不同的是使用 180g 乙醇、8.8g NaBH_4 、250mL 水中的 50g 浓 H_2SO_4 和 150g MTBE。真空汽提顶相移除溶剂并得到 88.6g 浓缩产物,然后将其用水稀释至 156g。NMR 得到所需的 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$, 产率为 91%。

[0167] 实例 3

[0168] 按照与实例 2 相同的方式进行实例 3,不同的是以较大的规模进行。取代实例 2 中使用的量,实例 3 使用 251g (0.66mol) MV_4S 、600g 乙醇、44.2g (1.16mol) NaBH_4 、1250mL 水中的 250g 浓 H_2SO_4 和 500g MTBE。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 380g 浓缩产物,然后将其用水稀释至 786g。NMR 得到所需的 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$, 产率为 89%。

[0169] 实例 4

[0170] 按照与实例 3 相同的方式进行实例 4,不同的是取代实例 3 中使用的量,实例 4 使用 255g (0.67mol) MV_4S 和 44g (1.15mol) NaBH_4 。此实例证实了盐的形成。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 212g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$, 产率为 81%。

[0171] 将 20g (0.32mol) 氨水(呈 27% 氢氧化铵)添加到 110g $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{H}$ 中产生定量产率的 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{NH}_4$, 为蜡质固体。针对 $\text{MV}_4\text{SO}_2\text{NH}_4$ 测量的熔点为 74℃。

[0172] 实例 5

[0173] 将 100g (0.26mol) $\text{CF}_2=\text{CFOC}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{F}$ 、 MV_4S 和 220g 无水乙醇在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶中并在 20℃用氮气吹扫。将 17.7g (0.46mol) NaBH_4 进料经一小时分批添加,其中将放热保持在 50℃。在轻微回流下反应混合物为泡沫状。使反应回到 20℃,并添加 400g 水中的 100g 浓 H_2SO_4 。形成轻微的不透明单相溶液,并用 182g MTBE 萃取顶相。真

空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 118g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $MV4SO_2H$,产率为 72%。

[0174] 实例 6

[0175] 将 54g (0.14mol) $MV4S$ 和 110g 的 2-丙醇在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶中,用氮气吹扫并冷却至 $0^{\circ}C$ 。将 9.6g (0.25mol) $NaBH_4$ 经一小时分批添加,同时使反应温度达到 $36^{\circ}C$ 。使烧瓶回到 $20^{\circ}C$ 并将浆液搅拌 30 分钟。200g 水中 50g 浓 H_2SO_4 的添加是缓慢添加。形成轻微的不透明单相溶液,并用 100g MTBE 萃取顶相。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 36g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $MV4SO_2H$,产率为 57%。

[0176] 实例 7

[0177] 将 51.5g (0.14mol) $MV4S$ 和 110g 无水甲醇在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶,用氮气吹扫并冷却至 $0^{\circ}C$ 。9.2g (0.24mol) $NaBH_4$ 的添加是经一小时分批添加,每份 $5^{\circ}C$ 放热升温。在添加 $NaBH_4$ 的整个过程中,将反应保持在 $10^{\circ}C$ 以下。使烧瓶升温至室温并将浆液搅拌 30 分钟。200g 水中 50g 浓 H_2SO_4 的添加是缓慢添加。形成轻微的不透明单相溶液,并用 100g MTBE 萃取顶相。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 36g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $MV4SO_2H$,产率为 66%。

[0178] 实例 8

[0179] 将 52.4g (0.14mol) $MV4S$ 和 110g 试剂级 1-丁醇在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶中并用氮气吹扫。将 9.3g (0.24mol) $NaBH_4$ 经一小时分批添加,同时使反应温度达到 $50^{\circ}C$ 。使烧瓶回到室温并将浆液搅拌 30 分钟。200g 水中 50g 浓 H_2SO_4 的添加是缓慢添加。获得双相,其中产物和溶剂位于顶相。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 49.6g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $MV4SO_2H$,产率为 60%。

[0180] 实例 9

[0181] 将 45g (0.10mol) $MV3b2S$ 和 180g 试剂级乙醇在搅拌的同时添加到 1L3 颈圆底烧瓶中,用氮气吹扫并冷却至 $0^{\circ}C$ 。经 30 分钟分批添加 6.9g (0.18mol) $NaBH_4$,每份 $5^{\circ}C$ 放热升温。在添加 $NaBH_4$ 的整个过程中,将反应保持在 $10^{\circ}C$ 以下。使烧瓶升温至 $20^{\circ}C$ 并将浆液搅拌 30 分钟。缓慢添加 250g 水中的 50g 浓 H_2SO_4 。形成轻微的不透明单相溶液,并用 150g MTBE 萃取顶相。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 20g 浓缩产物,粗产率为 51%。NMR 得到所需的 $MV3b2SO_2H$ 。

[0182] 实例 10

[0183] 将 2.2g (0.03mol) 氨水(呈 27% 氢氧化铵)添加到来自实例 9 的 10g $MV3b2SO_2H$ 中产生定量产率的 $MV3b2SO_2NH_4$,为蜡质固体。未观察 $MV3b2SO_2NH_4$ 的熔点,并且开始分解发生在 $208^{\circ}C$ 。

[0184] 实例 11

[0185] 将 17.7g (0.46mol) $NaBH_4$ 和 218g 试剂级乙醇在搅拌的同时置于 1L3 颈圆底烧瓶,用氮气吹扫并冷却至 $0^{\circ}C$ 。经两小时添加 100g (0.26mol) $MV4S$,同时将反应温度保持在 $10^{\circ}C$ 以下。将反应升温至 $20^{\circ}C$ 并搅拌半小时,然后添加 400g 水中的 100g 浓硫酸。形成单相溶液,并用 200g MTBE 萃取顶相。真空汽提顶相移除溶剂,在过滤固体后得到 75g 浓缩产物。NMR 得到所需的 $MV4SO_2H$,产率为 43%。

[0186] 实例 12

[0187] 将 10g MV4S (26.3mmol)、20g 无水 THF (蒸馏自 CaH_2) 和 5g 无水乙醇装入配有温度计、回流冷凝器、氮气流和固体加料漏斗的 250ml 3 颈圆底烧瓶中。将溶液在氮气下冷却至 0°C ，并在搅拌的同时将 1.32g NaBH_4 (34.9mmol) 经 30 分钟分批添加，同时将温度保持在 10°C 以下。添加后，使溶液在氮气下缓慢升至最多 20°C 。反应混合物的 ^{19}F NMR 分析指示 $-\text{SO}_2\text{F}$ 在 20°C 下反应 15 分钟后的转化率为 92%，并且 30 分钟后的转化率为 100%。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 在 +42ppm 的化学位移消失，并且 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 在 -111ppm 的信号移位至 -135ppm (对于对应的 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 产物)。根据 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 在 -135ppm 的信号和 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ 的信号，鉴定出 >95% NMR 产率的所需产物、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{Na}$ 。未观察到氢化物副产物。

[0188] 实例 13

[0189] 将 10g MV4S (26.3mmol)、24g 无水 THF (蒸馏自 CaH_2) 和 4.0g 乙酸 (可购自新泽西州格洛斯特市的 EM Science 公司 (EM Science, Gibbstown, NJ), >99.5%) 装入配有温度计、回流冷凝器、氮气流和固体加料漏斗的 250ml 3 颈圆底烧瓶中。将溶液在氮气下冷却至 10°C 以下，并在搅拌的同时将 0.85g NaBH_4 (34.9mmol) 经 30 分钟分批添加，同时将温度保持在 10°C 以下。在添加后，使溶液在氮气下缓慢升温至最多 20°C 并持续搅拌 30 分钟。 ^{19}F NMR 分析显示 $-\text{SO}_2\text{F}$ 到 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 的转化率为 36%，同时具有高选择性。添加另一份 0.5g NaBH_4 (13.2mmol) 并在 20°C 下反应另外 1 小时，并且转化率升至 50%。当在 20°C 下添加另一份 0.42g NaBH_4 并反应另外一小时后，转化率进一步升至 94%。 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{Na}$ 与氢化物副产物的最终比率为 96 比 4。

[0190] 将本文所引用的专利、专利文献以及出版物中的完全公开内容以引用方式全文并入本文，就如同将它们各自单独并入本文一样。不偏离本发明的范围和精神的条件下，对本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解，本发明不旨在不恰当地限于本文提供的示例性实施例和实例，这些实例和实施例仅以举例的方式提出，而且本发明的范围旨在仅受所附权利要求书的限制。