РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 544 855**(13) **C2**

(51) МПК
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 231/12 (2006.01)
C07C 233/05 (2006.01)
C07C 233/06 (2006.01)
C07C 51/367 (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)
C07C 67/347 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)
C07C 69/708 (2006.01)
C07C 235/06 (2006.01)
C07C 59/135 (2006.01)
C07C 67/38 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2012121456/04, 18.11.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.11.2010

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
26.11.2009 GB 0920718.4

(43) Дата публикации заявки: **10.01.2014** Бюл. № 1

(45) Опубликовано: **20.03.2015** Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **LAZERTE J D ET AL: "THE FREE-RADICAL CATALYZED ADDITION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES TO PERFLUOROOELEFINS",JOURNALOFTHE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 77, 1955 (1955-02-01), pages 910-914. FRIEDMAN, L.: "Amidation and aminoalkylation of olefins: Blocking techniques in radical chain reactions", TET. LETT., no. 7, 1961, pages 238-240 . GAUTIER, M.** (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **26.06.2012**

(86) Заявка PCT:
US 2010/057141 (18.11.2010)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2011/066156 (03.06.2011)

Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов переулок, 4, строение 2, Сквайр Сандерс Москва ЛЛС, Безруковой О.М.

(72) Автор(ы):
ХИНТЦЕР Клаус (DE),
ЗИППЛИС Тилман С. (DE),
ШИШКОВ Олег (DE)

(73) Патентообладатель(и):
3М Инновейтив Пропертиз Компани (US)

RU 2544855 C2

RU 2544855 C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения высокофторированных карбоновых кислот и их солей, а также их веществ-предшественников, включающему воздействие на высокофторированный олефин, имеющий общую формулу (I):

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

производной муравьиной кислоты в соответствии с общей формулой (II):

$$HCOR \quad (II)$$

в присутствии радикального инициатора для образования вещества-предшественника карбоновой кислоты в виде O-эфиров, S-эфиров либо амидного аддукта общей формулы (III):

$$R_f\text{-}(O)_n\text{-}(CF_2)_m\text{-}CFH\text{-}CF_2\text{–}COR \quad (III)$$

и, необязательно, в случае получения кислоты, гидролиз аддукта формулы (III) для того, чтобы образовать карбоновую кислоту или ее соли с общей формулой (IV):

$$R_f\text{-}(O)_n\text{-}(CF_2)_m\text{-}CFH\text{-}CF_2\text{–}COO^-M^+ \quad (IV),$$

где в формулах (II) и (III) R представляет собой остаток O^-M^+, S^-M^+, OR′ или SR′ или NR′R″, где R′ и R″ являются независимыми друг от друга линейными или разветвленными либо циклическими алифатическими остатками, которые содержат по крайней мере один атом углерода и которые не имеют альфа-H-атом, где альфа-H-атом представляет собой атом водорода, который связан с атомом углерода, связанным с O, S или N в группах OR′, SR′ или NR′R″, и где в формулах (I), (III) и (IV) R_f представляет собой H либо перфторированный или фторированный линейный или разветвленный алкильный остаток, который может содержать один или несколько катенарных атомов кислорода, и n составляет 1 или 0, m представляет собой число от 0 до 6, а M^+ представляет собой катион. Способ позволяет получать целевые соединения с высоким выходом. 7 з.п. ф-лы, 7 пр.

(51) МПК (продолжение)

(56) (продолжение):
ET AL.: "Synthesis of New fluorinated Amphiphiles by Photoamidation of the corresponding olefins", J. FLUORINE CHEM., vol. 44, 1989, pages 419-432 . URRY, W.H., HUYSER, E.S.: "Peroxide induced addtions of methyl formate to olefins", J. AM. CHEM. SOC., vol. 75, no. 19, 1953, pages 4876-4877. US 2007015864 A1, 18.01.2007. US 2006281946 A1, 14.12.2006. WO 2008/033335 A2, 20.03.2008. RU 2107751 C1, 27.03.1998. JP 10087554 A, 07.04.1998. RU 2349578 C1, 20.03.2009. JP 8027114 A, 30.01.1996. WO 2008113028 A1, 18.09.2008. US 6891064 B1, 10.05.2005

RU 2544855 C2

RU 2544855 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 544 855** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 231/12 (2006.01)
C07C 233/05 (2006.01)
C07C 233/06 (2006.01)
C07C 51/367 (2006.01)
C07C 53/21 (2006.01)
C07C 67/347 (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)
C07C 69/708 (2006.01)
C07C 235/06 (2006.01)
C07C 59/135 (2006.01)
C07C 67/38 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012121456/04, 18.11.2010**

(24) Effective date for property rights:
18.11.2010

Priority:
(30) Convention priority:
26.11.2009 GB 0920718.4

(43) Application published: **10.01.2014** Bull. № **1**

(45) Date of publication: **20.03.2015** Bull. № **8**

(85) Commencement of national phase: **26.06.2012**

(86) PCT application:
US 2010/057141 (18.11.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/066156 (03.06.2011)

Mail address:
125009, Moskva, Romanov pereulok, 4, stroenie 2, Skvajr Sanders Moskva LLS, Bezrukovoj O.M.

(72) Inventor(s):
HINTZER Klaus (DE),
ZIPPLIS Tilman C. (DE),
SHYSHKOV Oleg (DE)

(73) Proprietor(s):
3M Innovative Properties Company (US)

RU 2544855 C2

(54) METHOD OF OBTAINING HIGHLY FLUORINATED CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR SALTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining highly fluorinated carboxylic acids and their salts, as well as substances-precursors, which includes an impact on a highly fluorinated olefin, which has the general formula (I): R_f-$(O)_n$-$(CF_2)_m$-$CF=CF_2$ of a formic acid derivative in accordance with the general formula (II): HCOR in the presence of a radical initiator to form a substance-precursor of carboxylic acid in the form of O-ethers, S-ethers or an amide adduct of the general formula (III): R_f-$(O)_n$-$(CF_2)_m$-CFH-CF_2-COO and, optionally, in case of an acid obtaining, hydrolysis of an adduct of formula (III) to form carboxylic acid or its salts with the general formula (IV): R_f-$(O)_n$-$(CF_2)_m$-CFH-CF_2-COO^-M^+, where in formulas (II) and (III) R represents a residue O^-M^+, S^-M^+, OR' or SR' or NR'R", where R' and R" are independent on each other linear or branched or cyclic aliphatic residues, which contain at least one carbon atom and which do not have an alpha-H-atom, where the alpha-H-atom represents a hydrogen atom, bond with a carbon atom, bound with O, S or N in groups OR', SR' or NR'R", and where in formulas (I), (III), (IV) R_f represents H, either a perfluorinated or fluorinated linear or branched alkyl residue which can contain one or several catenary oxygen atoms, and n constitutes 1 or 0, m represents a number from 0 to 6, and M^+ represents a cation.

EFFECT: method makes it possible to obtain target compounds with the high output.

8 cl, 7 ex

(51) Int. Cl.

Область применения

Настоящая информация относится к способу получения высокофторированных карбоновых кислот и их солей.

Предшествующий уровень техники

Высокофторированные карбоновые кислоты полезны в качестве эмульгаторов при полимеризации водной эмульсией фторсодержащих мономеров. В прошлом для этой цели были использованы перфторированные низкомолекулярные карбоновые кислоты общей формулы CF_3-CF_2-COO^-M^+, где M^+ представляет собой катион и n представляет собой целое число от 4 до 8.

Тем не менее, по разным причинам стали вызывать интерес альтернативные фторированные эмульгаторы, которые являются более легкоразлагающимися.

Фторированные полиэфирные карбоновые кислоты и частично фторированные карбоновые кислоты были предложены в качестве альтернативных эмульгаторов. В частности, высокофторированные фторалкоксикарбоксилированные кислоты общей формулы $[R_f$-0-L-$COO^-]$-Xi^+ описаны в (Патент США №2007/0015937, выданный Хинтцеру и др.), где L представляет собой алкиленовую группу или группы алифатических углеводородов, R_f представляет собой линейную, частично или полностью фторированную алифатическую группу, прерванную одним или несколькими атомами кислорода, Xi^+ представляет собой катион с валентностью i, причем i равняется 1, 2 или 3; в результате данные кислоты были признаны полезными альтернативами для наиболее часто используемых перфторированных алкановых кислот.

Для приготовления данных высокофторированных карбоновых кислот были описаны различные способы. Например (Патентная заявка США №2006/0281946 для Морита и др.), описывает процесс, основанный на реакции раскрытия цикла тетрафлюрооксетанов для создания кислотных фторидов, которые затем преобразуются в карбоновые кислоты. Тем не менее, этот процесс является громоздким и включает в себя различные меры реагирования. В патентной заявке США №2007/0025902, поданной Хинтцером и др., описывается приготовление фторированных карбоновых кислот, начиная со спиртов, с использованием сильных окислителей, такие как RuO_4, OsO_4, перманганатов либо оксидов хрома (VI). Хотя данная реакция может быть успешно осуществлена в промышленных масштабах с получением хороших доходов, остатки тяжелых металлов, образовавшихся из окислителей, должны быть нейтрализованы по экологическим причинам, что делает данный процесс дорогостоящим. Таким образом, существует необходимость разработки альтернативного способа получения высокофторированных карбоновых кислот.

Сущность изобретения

Исследователи обнаружили, что фторированные карбоновые кислоты могут быть легко получены путем радикального присоединения производных муравьиной кислоты к фторированным этиленовым углеводородам, с последующим гидролизом полученного аддукта. Реакция может быть проведена в виде одностадийной реакции, проводящейся в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных соединений. Способы, предусмотренные в настоящем документе, не требует использования тяжелых металлов и, таким образом, являются экологически чистыми. Способы, представляемые здесь, позволяют производить кислоты в достаточных количествах даже при умеренных температурах и, таким образом, также являются экономичными.

Таким образом, в последующем был предложен способ получения

высокофторированных карбоновых кислот и их солей и их веществ-предшественников, включающий воздействие на высокофторсодержащие олефины с общей формулой (I):

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

производными муравьиной кислоты в соответствии с общей формулой (II):

$$HCOR \quad (II)$$

в присутствии радикального инициатора и активизацию радикальных инициаторов до формирования O-эфиров, S-эфира либо амидного аддукта с общей формулой (III):

$$R_f - (O)_n-(CF_2)_m – CFH - CF_2 - COR \quad (III)$$

и, возможно, в случае, если кислота была получена гидролизом аддукта, имеющего формулу (III), с образованием карбоновой кислоты или ее солей с общей формулой (IV):

$$R_f - (O)_n-(CF_2)_m – CFH - CF_2 – COO^-M^+ \quad (IV)$$

где в формулах (II) и (III) R представляет собой остаток O^-M^+, S^-M^+, OR′ или SR′ либо же NR′R″ и где R′ и R″ являются независимыми друг от друга линейными или разветвленными либо циклическими алифатическими или ароматическими остатками, которые содержат по крайней мере один атом углерода и которые не имеют альфа-H-атом, а R_f представляет собой H либо перфорированные или частично фторированные, линейные, разветвленные, алифатические или ароматические атомы углерода, содержащие остатки или водород, n составляет 1 или 0, t представляет собой число от 0 до 6, а M^+ представляет собой катион, включающий H^+.

Подробное описание изобретения

Перед подробным описанием планов претворения в жизнь данного изобретения следует иметь в виду, что изобретение не ограничивается в своем применении лишь деталями, изложенными в следующем описании. Изобретение может иметь другие варианты осуществления и применяться на практике или осуществляться различными способами.

Кроме того, следует понимать, что фразеология и терминология, используемая здесь, применяется в целях описания и не должна рассматриваться как ограничение. В отличие от использования «содержащих в себе» терминов, которые предназначены для ограничения, применяются термины со значением ″в том числе″, ″содержащие″, ″включающие″ или ″имеющие″ и не предназначенные для ограничения и предназначены для того, чтобы охватить пункты, перечисленные после этого (и их эквиваленты), а также дополнительные понятия. Термин «содержащий в себе ″ используется для обозначения пунктов, перечисленных ниже (и их эквивалентов), но не любых дополнительных понятий. Использование любых неопределенных английских артиклей в оригинальном тексте предназначено для охвата "одного или более" понятий. Любой числовой диапазон, приведенный здесь, предназначен для сокращения и открытого включения всех значений от нижнего значения к верхнему значению диапазона. Например, диапазон концентраций от 1% до 50% предназначен для сокращения и очевидного включения всех значений между 1% и 50%, таких как, например, 2%, 40%, 10%, 30%, 1,5%, 3, 9% и так далее. Способы, представленные в настоящем документе, позволяют осуществлять синтез фторированных карбоновых кислот по общей формуле (IV):

$$R_f(O)_n - (CF_2)_m - CFH - CF_2 - COO^-M^+ \qquad (IV)$$

Где n соответствует 1 или 0, m представляет собой целое число от 0 до 6 (например, 1, 2, 3, 4, 5 и 6) и R_f представляет собой H либо перфторированные или частично фторированные, линейные, разветвленные, алифатические или ароматические атомы углерода, содержащие остатки или водород, n составляет 1 или 0, t представляет собой число от 0 до 6, а M^+ представляет собой катион, включающий H^+. Под термином "перфторированный" подразумевается, что все атомы водорода в остатке замещены атомами фтора. Например, остатки F_3C или F_3C - 0 являются перфлюорометиловыми или перфлюорометоксильными остатками. Обыкновенно R_f представляет собой линейный или разветвленный алкильный остаток, который может содержать один или несколько катенарных атомов кислорода. Катенарные атомы кислорода представляют собой атомы кислорода, прерывающие углерод-углеродные цепи алкильных остатков.

Примеры для R_f включают, не ограничиваясь данными вариантами, перфторированные алкильные, перфторированные оксоалкильные, перфторированные полиоксиалькильные, частично фторированные алкильные, частично фторированные оксоалкильные, частично фторированные полиоксиалькильные остатки, которые могут быть линейными, циклическими либо разветвленными. Как правило, R_f может содержать от 1 до 14 атомов углерода. Конкретные примеры R_f включают, не ограничиваясь данными вариантами, 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.

Другие примеры включают остатки:

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-$CF(CF_3)$-$CF_2)_{n'}$-,

где R_f представляет собой H либо перфторированные или частично фторированные, линейные, разветвленные, алифатические или ароматические атомы углерода, содержащие остатки или водород, n составляет 1 или 0, t представляет собой число от 0 до 6, а M^+ представляет собой катион, включающий H^+ и содержащий от 1 до 12 атомов углерода, и не одного либо же несколько катенарных атомов кислорода и где n' представляет собой 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10.

R_f по большей части представляет собой F_3C-, F_3COF_2C-, F_7C_3-, F_9C_4-, -$F_{11}C_5$.

M^+ в формуле (IV) представляет собой H^+ (в случае образования свободной кислоты) либо катионы, такие как, например, не ограничиваясь данными вариантами, катионы металлов или органические катионы (в случае если кислота представлена в форме ее соли). Катионы металлов включают, не ограничиваясь данными вариантами, Na+ и K+. Органические катионы включают, не ограничиваясь данными вариантами, аммоний (NH_4^+), alkylammoniums, alkylphosphoniums и прочее.

Данные кислоты и их соли могут быть получены с помощью радикального присоединения производных муравьиной кислоты к фторсодержащим олефинам или

олефиновому эфиру, имеющему общую формулу (I):

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

В формуле (I) n, m и R_f имеют то же самое значение, которое описано выше в связи с Формулой (IV). Подразумевается, что эти единицы не изменяются в ходе реакции и, следовательно, выбор R_f, n и m из исходного материала (I) являются такими же, как в конечном продукте реакции (IV).

Производными муравьиной кислоты являются те, в которых группа OH муравьиной кислоты (HCOOH) была заменена на группы R. Таким образом, производные муравьиной кислоты могут быть представлены общей формулой HCOR (II).

Подразумевается, что в формуле (II) CO представляет собой карбонильную группу, а не эфирную группу. Группы R в формуле (II) представляют собой группы O^+M^-, S^-M^+, OR', SR' и $NR'R''$, где M^+ представляет собой катион, идентичный описанному выше, в отношении M^+ в формуле (IV). R' и R'' могут быть идентичными или различными и представляют собой, независимо друг от друга, линейные, циклические или разветвленные ароматические или алифатические остатки, которые содержат по крайней мере один атом углерода и в котором остаток не имеет альфа-H-атома. Альфа-H-атом представляет собой атом водорода, который связан с атомом углерода, который связан с атомами O, N или S в группах OR', SR' и $NR'R''$, соответственно.

Остатки R' и R'' по большей части представляют собой разветвленные алкильные группы, такие как, например, трет-бутил (тБУ - tBU), изопропиловый (иПр - iPr) или адамантиловые группы либо алкильные группы, такие как галогенные алкилы, алкоксильные алкилы, сульфонильные алкилы или их комбинации, например, но не ограничиваясь данными вариантами, $-CCl_3$, $-SO_2-R'''$, где R''' является алкилом (как, например, трет-бутиловые или галогеналкиловые группы (такие как, например, группа CF_3).

По большей части варианты R включают - O - тБУ, - O - иПр, -O-адамантил, - O - CCl_3, - O - SO_2CF_3, -O-SO_2-ОтБу, $-O^-Na^+$ и O^-K^+

Для достижения радикального присоединения радикальный инициатор добавляется к исходным материалам. Наиболее подходящими радикальными инициаторами являются соединения, которые разлагаются, образуя при этом радикалы. Разложение может быть инициировано, например, термически или ИК- и УФ-облучением либо же актиническим облучением, которое известно из уровня техники.

Полезные радикальные инициаторы или фотоинициаторы включают, например, те, которые известны как полезные в актиническом способе облучения или электронно-лучевом облучении составов с поперечной межмолекулярной связью, содержащие этилен-ненасыщенные мономеры. Такие инициаторы включают бензофенон и его производные, бензоин, альфа-метилбензоин, альфа-фенилбензоин, альфа-аллилбензоин, альфа-бензилбензоин, а также бензоиновые эфиры, такие как бензилдиметилкеталь (продается под торговой маркой "ИРГАКЮЭ™ 651" (IRGACURE™ 651) компании Ciba Specialty Chemicals Corporation в г.Территаун, Нью-Йорк), бензоиновый метиловый эфир, бензоиновый этиловый эфир, бензоиновый n-бутиловый эфир, ацетофенон и его производные, такие как 2-окси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (продается под торговой маркой "ДАРОКУР™ 1173" (DAROCUR™ 1173) производства компании Ciba Specialty Chemicals Corporation) и 1-фенилгидроксициклогексиловый фенилкетон (продается под

торговой маркой "ИРГАКЮЭ™ 184" (IRGACURE™ 184), а также от Ciba Specialty Chemicals Corporation); 2-метил-1-[4-(метилтио)фенил]-2-(4-морфолинил)-1-пропанон, под торговой маркой "ИРГАКЮЭ™ 907" (IRGACURE™ 907) также производства компании Ciba Specialty Chemicals Corporation), 2-бензил-2-(диметиламино)-L-[4-(4-морфолинил) фенил]-л-бутанон в продаже под торговой маркой "ИРГАКЮ™ 369" (IRGACURE™ 369) производства компании Ciba Specialty Chemicals Corporation), ароматические кетоны, такие как бензофенон и его производные, а также антрахинон и его производные; ониевые соли, такие как соли диазония, соли иодония, сульфониевые солей, титановые комплексы, такие как, например, составы, которые имеются в продаже под торговой маркой "CGI™ 784 DC", также производства компании Ciba Specialty Chemicals Corporation); галометилнитробензины; и, наконец, моно- и бис- ацилфосфины, подобные тем, которые доступны в производстве компании Ciba Specialty Chemicals Corporation под торговыми марками ″ ИРГАКЮЭ ™ 1700″ (IRGACURE ™ 1700),″ ИРГАКЮЭ ™ 1800″ (IRGACURE ™ 1800), ″ ИРГАКЮЭ ™ 1850″ (IRGACURE ™ 1850), ″IRGACURE ™ 819″, ″IRGACURE ™ 2005″, ″IRGACURE ™ 2010 ″,″ IRGACURE ™ 2020 »и« DAROCUR ™ 4265 ″. Могут быть использованы сочетания из двух или более фотоинициаторов. Примеры включают в себя смесь бензофенона с ИРГАКЮЭ ™ 184 (Irgacure ™ 184), коммерчески доступные под торговым наименованием ″ ИРГАКЮЭ ™ 500″ (IRGACURE ™ 500).

Полезные термические инициаторы включают азо-соединения, такие как азобисизобутиронитрил (АББН), азо-2-цианвалериановую кислоту и т.п., гидропероксиды, такие как гидропероксид кумола, трет-бутиловый и трет-амиловый гидропероксиды, диалкильные пероксиды, такие как ди-трет-бутил-и дикумилпероксид, пероксиэфиры, такие как Т-бутилпербензоат и ди-трет-бутилпероксифталаты, t-амиловые пероксипивалаты, диацилпероксиды, такие как перекись бензоила и перекиси лауроила. Предпочтительными инициаторами являются тепловые инициаторы и из этих инициаторов являются предпочтительными те, которые могут быть активированы (т.е. те, которые разлагаются с образованием радикалов) при умеренных температурах, предпочтительно при температуре около 40°С и 100°С.

Действие радикалов также может быть инициировано электрохимически, например, в электрохимической ячейке, и в этом случае радикалы образуются с помощью высокого напряжения. Инициаторами также могут быть химические радикалы или окислительно-восстановительные системы, такие как, например, нитроксильные радикалы, как ТЕМП.

Количество радикального инициатора будет зависеть от конкретной реакции. Как правило, подходящие концентрации инициатора, как правило, колеблются от приблизительно 0,5 до примерно 40%, предпочтительно от 5 до 15% (моль) по отношению к ненасыщенному эфиру. Радикальные инициаторы могут быть добавлены сразу, непрерывно или периодически, например, в несколько приемов в течение определенного периода времени. Вместо одного инициатора могут быть использованы либо комбинация из инициаторов, либо различные инициаторы могут быть использованы в разное время.

Производные муравьиной кислоты обычно используются в молярном избытке по отношению к ненасыщенному эфиру. Как правило, производные используются в 3-5-кратном молярном избытке. В случаях когда производные используются одновременно в качестве реагентов и растворителей, молярный избыток может быть гораздо больше.

Дополнительная реакция может быть осуществлена без применения растворителя, хотя растворители также могут быть использованы. Типичные растворители включают полярные органические растворители и/или воду и ее сочетания. Подходящие растворители включают, например, ацетонитрил, диметилсульфаксид, диметилфумарат и им подобные, которые могут использоваться в том числе в виде водного раствора. Соотношение воды и растворителя, который можно смешивать с водой (например, H_2O:ацетонитрил), в соотношении от 1:1 до 4:1, предпочтительно в пропорции 1,5:1, основанное на объеме, было признано подходящим. Также предполагается, что реакция может быть осуществлена с использованием сверхкритических сред (например, растворимый концентрат CO_2) или ионных жидкостей.

Условия реакции выбираются в зависимости от используемого типа инициатора и они должны обеспечивать активацию радикального инициатора. После активации реакция, как правило, проводится при умеренных температурах, как правило, в диапазоне между 30°C и 100°C.Предпочтительно использование радикальных инициаторов, которые могут быть термически активированы при температуре между 30°C и 100°C для сохранения расходов на энергию на низком уровне. Время реакции обычно занимает от 6 до 24 часов. Реакция может проводиться при давлении окружающей среды или повышенном давлении, например, когда газообразные олефины используются в качестве реагентов. Радикальное добавление производного муравьиной кислоты к ненасыщенному фторсодержащему эфиру приводит к появлению веществ-предшественников карбоновых кислот. В зависимости от типа используемого производного муравьиной кислоты веществом-предшественником может быть (кислород) эфир, тиоэфир или амид. Как правило, прекурсоров соответствуют общей формуле:

$$R_f-(O)_n-(CF_2)_m-CFH-CF_2-COR \qquad (III),$$

в которой n, m и R_f определяются описанным выше способом. Понятно, что R_f, n и m, используемые в исходных соединениях (ненасыщенные эфиры), останутся неизменными на всем протяжении реакции.

Вещества-предшественники могут быть выделены известными способами препаративной химии, такими, например, как дистилляция. Как правило, вещества-предшественники непосредственно преобразуются в карбоновые кислоты или их соответствующие соли без их выделения за счет гидролиза в смеси, используемой в реакции. Обычно этого можно достигнуть за счет добавления основания. Как правило, могут использоваться водные растворы оснований, таких как гидроксид натрия или калия.

Полученные в результате реакции кислоты могут быть выделены путем приведения кислоты в ее свободную кислотную форму (посредством достаточного снижения pH при необходимости), выделением кислот, образующихся во время водной фазы, и их очисткой посредством дистилляции. Можно также извлечь кислоты с помощью не смешивающихся с водой органических растворителей. Эфиры, образовавшиеся в качестве продуктов реакции, также могут быть отделены от среды реакции посредством фракционной перегонки. Преимущество открытой на данный момент реакции состоит в том, что она может быть проведена в качестве одностадийной реакции, проводящейся в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных соединений. Способы, представленные в настоящем документе, не требуют использования тяжелых металлов и, таким образом, являются экологически чистыми. Способы, представленные здесь, позволяют получить в результате хороший выход кислот, например, более 50%, более

70% или даже более 80% (в зависимости от молярной массы олефина, используемого в качестве реагента). Такой выход может быть получен даже при умеренных температурах (например, между 30°C и 100°C).

Следующие примеры предназначены для дополнительной иллюстрации изобретения, но ни в коем случае не нацелены на его ограничение.

Реагенты и химические соединения

TAPPI-75-AL = t-амиловый пероксипивалата 75%-ный раствор в алифатах (Постановление Американского химического общества №029240-17-3; (Дегусса Инишиэйторс, Пуллах, Германия: дитретичнобутилперекись 125-C75, код продукта 436321).

PERKADOX 16S = 96% ди (4-трет-бутилциклогексил) пероксидикарбонат (Постановление Американского химического общества №015520-11-3, Акзо Нобель, код продукта 661041).

TRIGONOX 21S = 99%-ный аствор трет-бутилперокси-2-этилгексаноата (Постановление Американского химического общества №003006-82-4; Акзо Нобель; код продукта 658151).

MV-31=1,1,2,2,3,3-гексафтор-1-трифторметокси-3-трифторовинилокси-пропан (ООО «Динеон», Бургкирхен).

MA-31=1,1,2,3,3-пентафтор-3-[л,1,2,2,3,3-гексафтор-3- (Трифторметокси) пропокси] проп-1-ен (ООО «Динон», Бургкирхен).

DONA=2,2,3-трифтор-3-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси) пропокси] пропановая кислота (ООО «Динеон», Бургкирхен).

t-бутил Формиат (Постановление Американского химического общества №762-75-4;. Флюка, категория номер 06513).

Формиат натрия (Постановление Американского химического общества №141-53-7, Сигма-Алдрих 71541).

Измерения

Измерения с помощью ядерно-магнитного резонанса ^{1}H проводились с применением растровой графики Брукер (Bruker) 200 МГц, действующей при 200, 13 МГц для ЯМГ-^{1}H (тулий - TMS) и 188,31 МГц для ^{19}F ЯМГ ($CFCl_3$).

Пример 1:

Трет-бутил 2,2,3-трифтор-3-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси)пропокси] пропаноат $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$ 24,90 г (75 ммоль) MV-31 были смешаны с 76,57 г (0,75 моль) трет-бутилового формиата и 3 мл (10,5 ммоль) TAPPI-75-AL. Смесь перемешивалась в течение 18 ч при температуре 60°C. Затем трет-бутиловый формиат выделили из реакционной смеси с использованием 200-миллиметровой ректификационной колонны, и вновь полученный продукт перегонялся в вакууме для получения 23,90 г (55,05 ммоль) прозрачной бесцветной жидкости; температура кипения = 94-96°C при давлении 75 мм рт.ст. Выход составляет 73%.

Пример 2:

Трет-бутил 2,2,3-трифтор-3-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси) пропокси] пропаноат $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

108,37 г (0,33 моль) MV-31 были смешаны с 200 г (1,96 моль) трет-бутилового формиата и 13 г (32,6 ммоль) Perkadox 16S. Смесь перемешивалась в течение 24 ч при температуре 52-55°C. Затем t- бутиловый формиат выделили из реакционной смеси, и вновь полученный продукт перегнали в вакууме для получения 131,25 г (0,3 моль) прозрачной бесцветной жидкости. Выход составил 93%.

Пример 3:

Трет-бутил 2,2,3,4,4-пентафтор-4-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси)пропокси] бутаноат $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OC(CH_3)_3$

18 г (47 ммоль) MA-31 были смешаны с 25,1 г (0,25 моль) трет-бутилового формиата и 2 г (5 ммоль) Perkadox 16S. Смесь перемешивалась в течение 17 ч при температуре 55-58°C. Затем были добавлены 2 г (5 ммоль) Perkadox 16S, и реакционная смесь перемешивалась при том же диапазоне температур в течение еще 15 ч. Трет-бутиловый формиат выделили из реакционной смеси, и вновь полученный продукт перегнали в вакууме для получения 18,94 г (39,12 ммоль) прозрачной бесцветной жидкости; температура кипения = 102°C при давлении 75 мм рт.ст. В полученном продукте должны были быть обнаружены только следы соответствующего /so-производного, см. пример 6. Выход составил 83%.

Пример 4:

2,2,3-Трифтор-3-(1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-трифторметокси-пропокси)-пропионовая кислота $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$

К раствору 37,1 г (0,54 моль) формиата натрия в смеси, состоящей из 200 мл дистиллированной воды и 150 мл ацетонитрила, были добавлены 60,2 г (181,30 ммоль) MV-31 и 8 мл (28 ммоль) TAPPI-75-AL. Смесь перемешивалась в течение 18 ч при температуре 54-58°C с оттоком, при этом температура реакционной смеси повышалась при образовании продукта; дополнительные 8 мл TAPPI-75-AL и реакционная смесь перемешивались при температуре 58-65°C в течение 16 часов. В реакционную смесь добавили серную кислоту до pH 1, и образовавшуюся нижнюю фазу отделили и промыли 10%-ным раствором серной кислоты три раза (3×100 мл). Вновь полученный продукт перегнали в вакууме для получения 58,82 г (155,30 моль) кислоты; температура кипения = 87,7°C при 15 мм рт.ст. Выход составил 85%.

Пример 5:

2,2,3-Трифтор-3-(1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-трифторметокси-пропокси)-пропионовая кислота $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)OH$

Реакция, описанная в примере 4, была повторена с использованием Trigonox 21S (2×8 г, 74 ммоль) в виде радикального инициатора вместо TAPPI-75-AL. Trigonox 21S был добавлен двумя частями с интервалом в 16 ч. Температура реакции существенно не изменилась в течение процесса реакции и сохранилась между 53-55°C при постоянном оттоке. За образованием продукта последовал ЯМР^{19}F.

Пример 6:

2,2,3,4,4-Пентафтор-4-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси) пропокси] бутановая кислота

$CF_3OCF2CF2CF_2OCF_2CFHCF_2C(O)OH$ {A} и

ISO-=$CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF(CF_2H)$-C(O)OH {B}

11 г (162 ммоль) формиата натрия были растворены в смеси, состоящей из 67 мл дистиллированной воды и 50 мл ацетонитрила. К полученной смеси были добавлены 20,4 г (53,4 ммоль)MA-31 и 6 мл (21 ммоль) TAPPI-75-AL, и смесь перемешивали при температуре 6°C в течение 24 ч. Продукты реакции не были изолированы. Спектральные и газовые хроматограммы ЯМР^{19}F для реакционной смеси показали практически количественные преобразования исходного эфира аллил и образование двух кислот, имеющих изомерную структуру: A/B=1,8/1.

Пример 7:

2,2,3-Трифтор-3-[1,1,2,2,3,3-гексафтор-3-(трифторметокси)пропокси]пропанамид $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCFHCF_2C(O)NH_2$

Смесь, состоящая из 57,32 г (172,63 ммоль) MV-31, 150 мл формамида, 70 мл ацетонитрила и 8,53 мл (29,8 ммоль) TAPPI-75-AL, перемешивалась в течение 18 ч при температуре 55-57°C. Образование амида наблюдалось с помощью ^{19}F ЯМР-спектрометрии и газовой хроматографии.

Формула изобретения

1. Способ получения высокофторированных карбоновых кислот и их солей, а также их веществ-предшественников, включающий

воздействие на высокофторированный олефин, имеющий общую формулу (I):

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

производной муравьиной кислоты в соответствии с общей формулой (II):

$$HCOR \qquad (II)$$

в присутствии радикального инициатора для образования вещества- предшественника карбоновой кислоты в виде O-эфиров, S-эфиров либо амидного аддукта общей формулы (III):

$$R_f -(O)_n -(CF_2)_m-CFH-CF_2 –COR \qquad (III)$$

и, необязательно, в случае получения кислоты, гидролиз аддукта формулы (III) для того, чтобы образовать карбоновую кислоту или ее соли с общей формулой (IV):

$$R_f -(O)_n -(CF_2)_m-CFH-CF_2 –COO^-M^+ \qquad (IV)$$

где в формулах (II) и (III) R представляет собой остаток O^-M^+, S^-M^+, OR′ или SR′ или NR′R″, где R′ и R″ являются независимыми друг от друга линейными или разветвленными либо циклическими алифатическими остатками, которые содержат по крайней мере один атом углерода и которые не имеют альфа-H-атом, где альфа-H-атом представляет собой атом водорода, который связан с атомом углерода, связанным с O, S или N в группах OR′, SR′ или NR′R″, и где в формулах (I), (III) и (IV) R_f представляет собой H либо перфторированный или фторированный линейный или разветвленный алкильный остаток, который может содержать один или несколько катенарных атомов кислорода, и n составляет 1 или 0, m представляет собой число от 0 до 6, а M^+ представляет собой катион.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что R_f представляет собой одно из следующих:

$$R_f' – O - (CF_2)_n'-,$$

$$R_f' - (CF_2)_n'-,$$

$$R_f'- (O - CF_2)_n'-,$$

$$R_f' - (O - CF_2 - CF_2)_n'-,$$

$$R_f' - (O - CF_2CF (CF_3))_{n'}-,$$

$$R_f' -(O - CF (CF_3) - CF_2)_n'-,$$

где R_f' представляет собой фторированный или перфорированный, линейный или разветвленный алкильный остаток, содержащий от 1 до 12 атомов углерода, и ни одного либо несколько катенарных атомов кислорода, и где n′ представляет собой 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что R_f содержит от 1 до 12 атомов углерода.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что R представляет собой -OR′, а R′ представляет собой разветвленную алкильную цепь или разветвленную галогеналкильную группу.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидролиз осуществляется путем добавления основания.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что радикальный инициатор активируется термически.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что радикальный инициатор активируется при температуре приблизительно от 30°C до приблизительно 100°C.