(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07C 303/38

(11) 공개번호 특2002-0067534
(43) 공개일자 2002년08월22일

(21) 출원번호 10-2002-7006864
(22) 출원일자 2002년05월29일
번역문 제출일자 2002년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/32672
(86) 국제출원출원일자 2000년12월01일
(87) 국제공개번호 WO 2001/40174
(87) 국제공개일자 2001년06월07일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 미국, 싱가포르,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 60/168,539 1999년12월02일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 블라우,한네,안나,카타리나
미국19809델라웨어주윌밍톤에프.해븐로드2100

(74) 대리인 장수길
김영

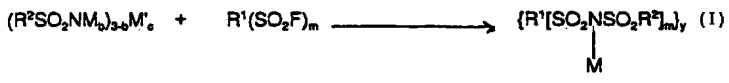
심사청구 : 없음

(54) 술포닐 플루오라이드로부터의 이미드의 제조 방법

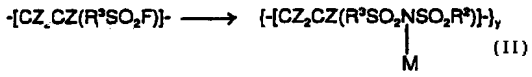
요약

본 발명에는 술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 화합물로부터의 이미드 (I) 및 (II)를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그렇게 제조된 이미드는 각종 촉매 및 전기화학 분야에 유용하다.

< 반응식 I>



< 반응식 II>



(II)

대표도

도 1

색인어

술포닐 플루오라이드, 디메탈 술포닐 아미드 염, 전기화학

명세서

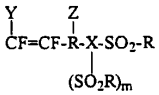
기술분야

본 발명은 술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 화합물로부터의 이미드의 제조 방법에 관한 것이다. 그렇게 제조된 이미드는 각종 촉매 및 전기화학 분야에 유용하다.

배경기술

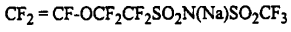
술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 화합물은 당 기술 분야에 잘 알려져 있다. 특히, 플루오로술포닐 플루오라이드 기를 가진 비닐 에테르 및 올레핀은, 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 및 다른 올레핀계 및 플루오로올레핀계 단량체와 공중합되어 가수 분해시에 아주 유용한 이오노머로 전환되는 중합체를 형성하기 위한 단량체로서 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 그렇게 형성된 이오노머의 중요한 용도 중 하나는 리튬 배터리 분야이다. 예를 들면, 코놀리 (Connolly) 등의 미국 특허 제3,282,875호 및 일괄 양도된 미국 특허 출원 제09/023,244호 및 09/061,132호를 참조하면 된다.

술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 화합물로부터 이미드, 특히 플루오르화 유기 술포닐 이미드를 제조하는 것은 당 기술 분야에 공지된 사실이다. 예를 들면, 데스마르테우 (DesMarteau)의 미국 특허 제5,463,005호는 하기 화학식



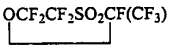
(상기 식에서, X=CH 또는 N이고, Z=H, K, Na 또는 I 또는 II족 금속이고, R=플루오로카본 에테르 및(또는) 술포닐기 및(또는) 퍼플루오로 비-산소산 기를 비롯한 하나 이상의 플루오로카본 기이고, Y=퍼플루오로알킬 또는 F이고, m=0 또는 1임)의 치환된 퍼플루오로-올레핀을 개시하고 있다.

수 (Xue, Ph.D. Thesis, Clemson University, 1996)는 아세토니트릴 중의 Na_2CO_3 존재하에 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2Cl$과 CF_3SO_2NHNa와의 반응에 의한 하기 단량체의 형성을 개시한다.



그러나, 수 (Xue)의 방법은 먼저 이중 결합을 보호하지 않고는 술포닐 플루오라이드 종에 적용될 수가 없다.

또한, 수 (Xue, 인용한 문헌)에 의해서는 CF_3SO_2NHNa 및 NaH를 THF 중에서 배합하고 실온에서 4시간 동안 반응시킴으로써 제조되는 $CF_3SO_2NNa_2$가 개시되어 있다. 본 발명자는 수 (Xue)의 제조 방법이 CF_3SO_2NHNa로부터 $CF_3SO_2NNa_2$로의 10% 미만의 전환율을 제공한다는 것을 확인하였다. 분리 방법 뿐만 아니라 $CF_3SO_2NNa_2$를 더 높은 수율로 제조하기 위한 어떠한 방법도 제공되지 않았다. 따라서, $CF_3SO_2NNa_2$를 고도로 정제된 상태로 생산하기 위한 수단이 제공되지 않았다. 수 (Xue)는 $CF_3SO_2NNa_2$가 하기 화학식의 고리형 술폰과 반응하여 비닐 에테르 단량체 $CF_2=CF-OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$을 생산할 수 있음을 제시하였다.



또한, 수 (Xue)에 의해서 생성물의 사용 가능하지 않은 착 혼합물을 생산하는 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$와 CF_3SO_2NHNa 사이의 반응이 개시되어 있다. 수 (Xue)는 $CF_3SO_2NNa_2$가 술포닐 플루오라이드 함유 화합물을 이미드로 전환시키는데 효과적임을 제시하지 않았다.

모이스되르퍼 (Meuβdoerffer et al., Chemiker Zeitung, 96. Jahrgang (1972) No. 10, 582-583)는 R이 퍼플루오로알킬인 RSO_2NH_2의 합성 방법을 개시한다.

페링 (Feiring) 등의 WO 9945048 (A1)은 먼저 이중 결합을 보호하고 그후에 술포닐 플루오라이드를 이미드로 전환시킴으로써 술포닐 플루오라이드 기를 함유하는 플루오르화 비닐 에테르 단량체를 이미드화하는 방법을 제공한다.

아르만드 (Armand) 등의 EPO 0 850 920 A2는 방향족 고리를 함유하는 술포닐 플루오라이드 및 클로라이드 종을 이미드화하는 방법을 개시한다.

발명의 요약

본 발명은, 액상 분산액 또는 용액으로, 하기 화학식 III

화학식 III

(상기 식에서, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M'은 알칼리 토금속이고, b=1 또는 2이고, c=0 또는 1이며, M은 b가 1일 때 알칼리 토금속이거나 또는 b가 2이고 c가 0일 때 알칼리 금속이고, M은 b가 1이고 c가 1일 때 알칼리 금속이지만, 단 b가 2일 때 c는 1이 아님)으로 표시되는 술포닐 아미드 염을 포함하는 조성물을,

하기 화학식 IV

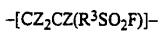
화학식 IV

$R^1(SO_2F)_m$

(상기 식에서, m=1 또는 2이고, m이 1일 때 R^1은 3차 아미노, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 퍼플루오로올레핀을 제외한, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼이거나; 또는 m이 2일 때 R^1은 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르베닐 라디칼임)로 표시되는 비중합성 술포닐 플루오라이드 조성물, 또는

하기 화학식 V

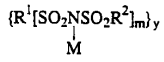
화학식 V



(상기 식에서, R^3은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 여기서 Z들은 동일할 필요는 없음)로 표시되는 단량체 단위를 포함하는 중합성 술포닐 플루오라이드 조성물과 접촉시키는 단계; 및

상기 조성물들을 반응시켜 하기 화학식 I

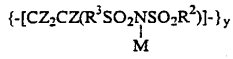
화학식 I



(상기 식에서, y=1 또는 2이고, M은 y이 1일 때 알칼리 금속이거나 또는 y이 2일 때 알칼리 토금속이고, m=1 또는 2이고, m이 1일 때 R^1은 3차 아미노, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 퍼플루오로올레핀을 제외한, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼이거나; 또는 m이 2일 때 R^1은 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르베닐 라디칼이지만, 단 y가 2이고 m이 2일 때 M은 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 조합을 나타낼 수 있음)로 표시되는 비중합성 이미드 조성물을 형성하거나, 또는

하기 화학식 II

화학식 II



(상기 식에서, y=1 또는 2이고, R^3은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 이 때 Z들은 동일할 필요는 없고, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M은 y가 1일 때 알칼리 금속이거나 또는 y가 2일 때 알칼리 토금속임)로 표시되는 단량체 단위를 포함하는 중합성 이미드 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 관능기를 갖는 화합물로부터 이미드를 제조 방법을 제공한다.

본원에 사용된 용어 " 반응하는" 은 반응 혼합물 중의 2종 이상의 성분이 1종 이상의 생성물을 형성하기 위해 반응하고 있거나 또는 반응하게 되는 것을 의미하는 것으로 의도된다. " 반응하는" 은 임의로 교반 및(또는) 가열 또는 냉각하는 것을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본원의 특정 실시양태로 설명된 반응으로부터 발생된 수소 기체의 부피를 확인하는데 이용되는 장치를 설명한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 전기화학 분야에 유용한 초강산 촉매, 전해질 및 이오노머를 제공하기 위해 쉽고 다양하게 이온 교환될 수 있는 각종 범위의 이미드를 제공하는 간단한 방법을 나타낸다.

본 발명의 실시에서는, 이미드화 전에 먼저 올레핀계 또는 비닐 에테르의 이중 결합을 보호할 필요가 없다. 이미드화는 이중 결합을 공격하지 않고 진행될 것이다.

동등하게 유용한 것은 도일 (Doyle) 등의 WO 9941292 (A1)에 기재된 바와 같은, 특히 퍼플루오로비닐 에테르 퍼플루오로알콕시술포닐 플루오라이드인, 술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 펜던트 기를 포함하는 단량체 단위 및 비닐리덴 플루오라이드의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 이미드화이다. 술포닐 플루오라이드를 이미드로 전환하기 위한 기술 방법은 WO 9941292 (A1)의 공중합체 및 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위를 함유하는 다른 양태에 적용되지 않는데, 그 이유는 비닐리덴 플루오라이드 성분의 염기 불안정성 때문이다. 그 기술 방법의 적용 결과 비닐리덴 플루오라이드 함유 중합체 내의 중합체 골격의 광범위하고 부적절한 분해가 일어난다. 본 발명의 방법은 비닐리덴 플루오라이드 함유 중합체에서 중합체 골격의 분해 없이 술포닐 플루오라이드를 이미드로 전환시킨다.

본 발명에서, " 히드로카르빌" 이란 용어는 탄소 및 수소를 포함하는 모노라디칼을 의미하는데 이용된다. " 히드로카르빌" 이라는 용어에는 알킬, 시클로알킬, 아릴 알킬 등이 포함된다. 마찬가지로, " 히드로카르베닐" 이란 용어는 탄소 및 수소를 포함하는 디라디칼을 의미하는데 이용된다. 본원에 이용된 히드로카르빌 및 히드로카르베닐 라디칼 둘다는 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합, 하나 이상의 에테르 산소를 포함할 수 있으며, 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다. 본질적으로, 임의의 히드로카르빌 또는 히드로카르베닐 라디칼은, 퍼플루오르올레핀 작용기를 함유하는 라디칼이 본 발명의 실시에 적합하지 않다는 것을 제외하고는 본 발명의 실시에 적합하다. 그러나, 퍼플루오로비닐 에테르 작용기는 바람직하다. 따라서, 작용기 $CF_2=CF-CF_2-$ 는 적합하지 않지만 작용기 $CF_2=CFO-$ 는 적합할 뿐만 아니라 바람직하다.

본 발명의 한 면에서, 화학식 $(R^2SO_2NM_b)_{3-b}\ M'_c$ (III)의 디메탈 술포닐 아미드 염은 중합성 및 비중합성 종 둘다로부터의 술포닐 플루오라이드 작용기를 가진 각종 화합물로부터 이미드를 제조하는데 아주 효과적인 제제인 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 방법에 적합한 디메탈 술포닐 아미드 염에서, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M'은 알칼리 토금속이고, b= 1 또는 2이고, c가 0 또는 1이며, M은 b가 1일 때 알칼리 토금속이거나 또는 b가 2이고 c가 0일 때 알칼리 금속이고, M은 b가 1이고 c가 1일 때 알칼리 금속이지만, 단 b가 2일 때, c는 1이 아니다.

바람직하게는, R^2는 탄소 원자수 1 내지 4의 플루오로알킬이며, 가장 바람직하게는 R^2는 CF_3-이다. 바람직하게는, M은 알칼리 금속이며, 가장 바람직하게는 나트륨이고, b가 2이다.

한 실시양태에서, 액상 분산액 또는 용액의 화학식 $R^1(SO_2F)_m$로 표시되는 비중합성 술포닐 플루오라이드 조성물은 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)과 반응되어 반응 혼합물을 형성한다. 상기 화학식에서, m=1 또는 2이고, m이 1일 때 R^1은 3차 아미노, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 퍼플루오로올레핀을 제외한, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼이거나; 또는 m이 2일 때 R^1은 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르베닐 라디칼이고, 바람직하게는 m이 1이다. 더욱 바람직하게는, m이 1이고, R^1은 하기 화학식

$CF_2=CF—O—[CF_2CF(R^4)—O_z]_n—CF_2CF_2—$

(상기 식에서, R^4는 F 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬이고, z=0 또는 1이고, n은 0 내지 3임)으로 표시되는 퍼플루오로비닐 에테르이다. 가장 바람직하게는, m이 1이고, R^4는 트리플루오로메틸, z는 1이고 n은 0 또는 1이다.

한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 충분한 과량의 액상물 $R^1(SO_2F)_m$이 제공되어 충분히 혼합될 때 불활성 액상 희석제의 부재 하에 수행될 수 있다. 그러나, 반응은 불활성 희석제의 부재 하에 비균질적으로 진행될 수 있고 갑작스러운 분해가 일어날 가능성도 있다. 그러므로, 불활성 액상 희석제에서 본 발명의 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 많은 비양성자성 유기 액상물은 본 발명의 방법을 위한 불활성 액상 희석제로서 사용하기에 적합하며, 액성 및 불활성 이상의 요건은 엄격하지 않다. 단량체는 용해하지만 NaF 부산물은 용해하지 않아서 그것이 쉽게 여과될 수 있도록 하는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 액상물은 에테르, 예를 들어 THF, 니트릴, DMSO, 아미드 및 술폴란이다. 에테르가 더욱 바람직하며, THF가 가장 바람직하다.

반응은 불활성 액상 희석제의 동결점 및 비점 사이의 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 실온은 본 발명의 바람직한 실시양태에 만족스러운 것으로 밝혀졌다. 실온 내지 80 ℃의 온도가 적합하며, 실온 내지 60 ℃의 온도가 더욱 바람직하다.

반응 혼합물은 바람직하게는 교반되거나 또는 이 기술 분야에 통상적으로 사용되는 수단에 따라서 교반된다.

본 발명의 방법의 제1의 바람직한 실시양태에서, 하기 화학식 VIII

화학식 VIII

$CF_2=CFO-[CF_2CF(CF_3)-O]_n-CF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$

(상기 식에서, n=0 또는 1임)로 표시되는 방법의 생성물이 가장 바람직하다. 본 발명의 특히 놀라운 면은 $-SO_2F$ 기의 전환은 이중 결합을 보호할 필요 없이 실시될 수 있다는 것이다. 그렇게 형성된 생성물 (VIII)은 플루오르화 올레핀, 비플루오르화 올레핀, 플루오르화 비닐 에테르, 비플루오르화 비닐 에테르 및 이들의 조합물과 공단량체로서 유리하게 이용될 수 있다. 바람직한 공단량체는 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐 플루오라이드를 포함한다. 단량체 (VIII)과 각종 공단량체와의 공중합은 데스마르테우 (앞에 인용된 문헌) 또는 페링 (앞에 인용된 문헌)의 교시에 따라서 실시될 수 있거나, 더욱 광범위하게는 코놀리 (앞에 인용된 문헌)의 방법에 따라서 실시될 수 있다. 그렇게 형성된 이오노머는 각종 전기화학 분야에 유용하다.

특히 유용한 한 분야는 리튬 배터리이다. 이 목적을 위하여, 생성물 단량체 (VIII)은 단량체 (VIII)을 THF 중의 LiCl의 희석 용액과 접촉시킴으로써 리튬 형태로 이온 교환될 수 있다. 그후에, 상기한 중합이 실시될 수 있다. 별법에서는, 중합이 먼저 실시되고, 이어서 THF 중의 LiCl로 이온 교환된다. 별법의 실시양태에서, 본 발명의 바람직한 나트륨 이미드는 수성 산으로 처리되어 산을 형성하고, 이어서 수성 리튬 염으로 처리되어 리튬 이온 조성물을 형성한다.

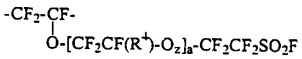
다른 실시양태에서, 술포닐 플루오라이드 중합체 조성물은 액상 분산액 또는 용액에서 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)과 접촉되어 반응 혼합물을 형성한다. 그 중합체는 하기 화학식 V

< 화학식 V>

$-[CZ_2CZ(R^3SO_2F)]-$

(상기 식에서, R^3은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 이들은 동일할 필요는 없음)로 표시되는 단량체 단위를 포함한다. 바람직하게는, R^3은 옥시알케닐이다. 제2의 바람직한 실시양태에서, (V)는 하기 화학식 IX로 표시된다.

화학식 IX



상기 식에서, R^4는 F 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬이고, z=0 또는 1이고, a는 0 내지 3이다. 가장 바람직하게는, R^4는 트리플루오로메틸이고, z는 1이고, a=0 또는 1이다.

단량체 단위 (IX)를 포함하는 중합체는 50% 이하의 상기 단량체 단위 (IX)를 포함할 수 있다. 터폴리머를 형성하기 위해 그와 함께 포합되는 공단량체 단위는, 에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 (VF_2), 비닐 플루오라이드 및 이들의 조합물을 비롯한, 기술 분야에서 확인되는 많은 올레핀계 불포화 종으로부터 유래될 수 있다. 추가의 3원단량체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로 비닐 에테르 및 당 기술 분야에 공지된 다른 에틸렌계 불포화 종을 포함한다.

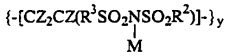
본 발명의 실시에 특히 바람직한 것은 50 몰% 이하, 가장 바람직하게는 20 몰% 이하의 공단량체 단위 (IX) 및 VF_2로부터 유래된 공단량체 단위를, 가장 바람직하게는 50 몰% 이상의 VF_2로부터 유래된 단량체 단위를 포함하는 공중합체이다. 본 발명의 놀라운 면은 50 몰% 이상의 VF_2로부터 유래된 단위와 (IX)의 공중합체는 본 발명의 방법에 따라서 성공적으로 반응되어 상응하는 이미드를 형성할 수 있다는 것이다. VF_2 함유 중합체의 알려진 염기 불안정성 때문에, 술포닐 플루오라이드로부터 이미드를 형성하기 위한 선행 기술의 방법은 VF_2로부터 유래된 단량체 단위를 미량 보다 많이 갖는 중합체에 실시가능하지 않은데, 그 이유는 선행 기술의 이미드화제가 중합체 골격을 광범위한 분해가 일어나도록 공격하기 때문이다.

본 발명의 실시에 적합한 중합체의 분자량에는 특별한 제한이 없다. 올리고머 중합체는 실온에서 또는 그 부근에서 그 자체가 액상물이며 따라서 본 방법의 액상 분산 매질로서 적합하다. 그러나, 일반적으로 불활성 희석제, 바람직하게는 중합체에 대한 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 중합체의 분자량이 증가할수록, 용해도 및 용액 점성은 더욱더 균일한 반응을 어렵게 만드는 어려운 문제점이 된다. VF_2 및 공단량체 (IX)의 바람직한 공중합체는, 비플루오르화 용매에서의, 다른 플루오로폴리머 보다 비교적 높은 VF_2 함유 중합체의 용해도 때문에 본 발명의 실시에 특히 적합하다.

많은 비양성자성 유기 액상물은 본 발명의 방법에서 술포닐 플루오라이드 중합체 조성물에 대한 용매로서 사용하기에 적합하다. 언급된 바와 같이, 중합체 반응물의 용해도는 제한 인자이다. 바람직한 용매는 에테르, 예를 들어 THF, 니트릴, DMSO, 아미드 및 술폴란이다. 에테르가 더욱 바람직하며, THF가 가장 바람직하다. 고분자량과 관련된 용해도에 대한 제한 때문에, 저분자량 중합체가 바람직하다.

적합하고 바람직한 반응 온도는 상기한 비중합성 반응물의 경우에서와 같다.

본원에서의 목적을 위하여, 본 발명의 방법에서 생산된 중합체는 하기 화학식으로 표시된다.



상기 식에서, y=1 또는 2이고, R^3은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 여기서 Z들은 동일할 필요는 없으며, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M은 y가 1일 때 알칼리 금속이거나 또는 y가 2일 때 알칼리 토금속이다. y가 2일 때, M은 알칼리 토금속이다. y가 2인 것은, 2의 원자가를 갖는, (II)에서의 알칼리 토금속 M이 나타낸 조성의 2개의 다른 중합체 사슬 각각에 결합되어 금속성 가교결합으로서 작용함을 의미한다. 또한, 사슬 구조에 따라서 알칼리 토금속 M이 동일한 중합체 사슬의 두 세그먼트에 결합될 수도 있다.

본 발명의 방법은 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)의 정제된 형태로 바람직하게 실시된다. 수 (Xue, 앞에 인용된 문헌)는 아주 소량의 많이 오염된 (III)을 제공하는 방법 만을 교시한다. 본 발명의 발명자는 통상의 화학적 분석 방법에 의해 수 (Xue)의 방법이 $CF_3SO_2NNa_2$를 10% 보다 적은 전환율로 생산하고, 그의 반응 생성물의 나머지 대부분은 비전환된 출발 물질임을 확인하였다. (III)을 순수한 형태로 제조하기 위한 방법은 당 기술 분야에 제공되지 않았다.

본 발명의 방법에서, 디메탈 술포닐 아미드 염 출발 물질 $(R^2SO_2NM_b)_{3-b}\ M'_c$ (III)는 먼저 그 자체로 고수율로 생산되어야 한다. (III)에서, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M'은 알칼리 토금속이고, b=1 또는 2이고, c=0 또는 1이며, M은 b가 1일 때 알칼리 토금속이거나 또는 b가 2이고 c가 0일 때 알칼리 금속이고, M은 b가 1이고 c가 1일 때 알칼리 금속이지만, 단 b가 2일 때, c는 1이 아니다.

바람직하게는, M은 알칼리 금속이고, c가 0이고, b가 2이고, R^2는 퍼플루오로알킬 라디칼이다. 가장 바람직하게는, M은 나트륨이고 R^2는 트리플루오로메틸 라디칼이다.

본 발명자는 놀랍게도 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)이 화학식 $(R^2SO_2NH)_{3-a}\ M''$ (VII)의 술포닐 아미드 또는 그의 모노메탈 염을 1종 이상의 알칼리 또는 알칼리 토금속 수소화물 및 비양성자성 액상물과 접촉시켜 바람직한 100% 이하의 소정의 전환율로 반응하게 되는 반응 혼합물을 형성함으로써 수 (Xue)의 방법 보다 훨씬 더 높은 순도로, 50%를 넘는 순도로, 90%를 넘는 순도로, 가장 바람직하게는 95%를 넘는 순도로 제조될 수 있음을 발견하였다. 술포닐 아미드 또는 그의 모노메탈 염 (VII)에서, a=1 또는 2이고, M'' 은 a가 1일 때 알칼리 토금속이고, M'' 은 a가 2일 때에는 알칼리 금속 또는 수소이고, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이다. 수소화물은 한가지를 넘는 알칼리 또는 알칼리 토금속 수소화물의 혼합물 또는 알칼리 및 알칼리 토금속 수소화물의 혼합물일 수 있다. 바람직하다면, 다른 수소화물을 다른 시간에 반응에 공급하는 단계별 반응을 진행할 수 있다.

R^2는 바람직하게는 퍼플루오로알킬, 가장 바람직하게는 트리플루오로메틸이고, M'' 은 나트륨이다. $CF_3SO_2NH_2$는 본 발명의 방법에 바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$를 제조하기 위한 바람직한 출발 물질이다. 바람직한 비양성자성 액상물은 아세토니트릴이다. 바람직하게는, $CF_3SO_2NNa_2$를 생산하기 위한 반응은 한가지 또는 다른 출발 물질이 완전히 소비되고 반응이 중지될 때 까지 계속된다. 더욱 바람직하게는, 화학양론은 반응이 완결될 때 미량 만의 출발 물질이 남아있도록 조정된다. 가장 바람직하게는, 수소화물은 화학양론적 양 보다 약간 적게 첨가된다.

술포닐 아미드 및 그의 모노메탈 염 (VII)은 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)을 제조하는 방법에 이용된 비양성자성 용매에 용해되지만, 디메탈 술포닐 아미드 염 (III) 자체는 그렇지 않다. 본원에서, 용해도 차이는 반응 혼합물로부터 반응 생성물을 분리하고, 염 중의 50 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상, 가장 바람직하게는 95 몰% 이상이 상기 정의된 바와 같은 화학식 $(R^2SO_2NM_b)_{3-b}\ M_c'$ (III)으로 표시되는 것인 술포닐 아미드 염을 포함하는 조성물을 얻는데 이용된다. 액상물로부터 고체를 분리하기 위한 기술 분야에 공지된 통상의 방법, 예를 들어 여과, 원심분리 및 증류가 이용될 수 있다.

반응을 완결될 때 까지 (III)의 합성을 전개하도록 하는 것이 바람직하긴 하지만, 이것은 선택된 비양성자성 용매에 따라서 항상 실용적일 수는 없다. 순수한 아세토니트릴에서, 100% 전환은 실온에서 약 4시간 내에 이루어진다. 그러나, 순수한 THF에서는, 100% 전환을 위해서 6일의 반응이 필요하다. 후자의 경우에, 반응물이 완전히 반응되기 전에 반

응 생성물을 분리하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 알려지지 않은 용해도 차이를 기준으로 한 분리 방법은 전환율이 낮았을 때 고순도로 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)을 단리하는 실용적인 방법을 제공한다.

본 발명의 실시에서 디메탈 술포닐 아미드 염 (III)의 합성에서 남겨진 잔류 수소화물은 본 발명 방법의 효율성에 크게 해롭지 않다는 것이 밝혀졌다. 결정적인 것은 아니지만, 본 발명의 방법에 바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$는 실질적으로 NaH에 의해 오염되지 않는다. 그의 제조에서 NaH를 화학양론적 양 보다 약간 적게 이용하여 완전한 전환 반응이 이루어졌을 때, NaH가 확실히 소비되도록 함으로써 이루어진다. 임의 과량의 가용성 반응 중간체, CF_3SO_2NHNa는 세척/여과 주기에 의해, 바람직하게는 새로운 분취량의 용매를 사용하여 쉽게 분리된다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)의 제조시에, 반응 혼합물의 성분이 임의의 순서로 배합될 수 있지만, 먼저 술포닐 아미드 또는 그의 모노메탈 염 (II)를 비양성자성 액상물과 혼합하여 용액을 형성하고, 이어서 용액 형성 후에 수소화물을 첨가하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 제1 단계로서 수소화물과 비양성자성 용매를 혼합한 결과 불량한 반응이 일어나거나 예상된 전환 보다 느리게 일어났다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)을 제조하기에 적당한 온도는 선택된 비양성자성 액상물의 융점과 비점 사이에 있을 것이다. 본 발명의 방법을 실온에서 수행하는 것이 본 발명의 실시를 위해 만족스러운 것으로 밝혀졌다. 그러나, 다소 더 높은 온도는 더 빠른 반응을 일으키게 된다. 본 발명의 가장 바람직한 실시양태에서, 아세토니트릴은 0 내지 80 ℃, 바람직하게는 실온 내지 80 ℃, 가장 바람직하게는 실온 내지 60 ℃의 온도에서 용매로서 이용된다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)을 제조하는데 적합한 비양성자성 용매는 실질적으로 물이 없어야 한다. 물은 반응이 잘못된 방향으로 진행되도록, 예를 들면 CF_3SO_2NHNa 및 NaOH를 형성하도록 하며, 이미드 대신 술폰산염을 제조하는 경로를 제공한다. 바람직한 실시양태에서, 약 500 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이하의 함수량을 가진 아세토니트릴을 이용하는 것이 만족스러운 것으로 밝혀졌다. 아세토니트릴은 고흡습성이며, 대기로부터 물 오염을 피하기 위해서는 조심스럽게 취급되어야 한다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)의 제조를 위한 바람직한 비양성자성 용매는 아세토니트릴이다. 아세토니트릴은 다른 비양성자성 용매에 비해 상당량으로 전환을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다. 순수한 아세토니트릴에서, 본질적으로 정량적인 전환은 약 4시간 내에 이루어진다. 수 (Xue) (앞에 인용된 문헌)에 의해 교시된 THF 중의 5% 정도로 작은 아세토니트릴의 존재 하에서는 본질적으로 정량적인 전환이 약 25시간 내에 이루어진다. 이 결과는 수에 의해 교시된 조건 하에서 필요한 6일에 비해 현저한 것으로 대조된다.

대부분의 비양성자성 용매가 충분한 시간에 걸쳐 고전환율을 유도하긴 하지만, 용매 선택이 전환율에 큰 영향을 미친다는 것이 밝혀졌다. 아세토니트릴이 아주 바람직하다. 다른 지방족 및 방향족 니트릴은 적당하긴 하나 수에 의해 이용된 THF 보다 특히 우수한 것으로 보이지는 않지만, THF에 대한 대체물로서 이용될 수 있다. 적당한 니트릴은 고급 알킬 니트릴, 디니트릴, 예를 들면 아디포니트릴, 벤조니트릴 등을 포함한다. 다른 적합한 용매로는 에테르, DMF, DMSO, DMAC 및 아미드가 있다. 적당한 용매의 조합도 적합하다.

단독의 또는 병용되는 상기 임의의 방법은 수 (Xue)의 실시에 비해 현저하게 구별되는 술포닐 아미드 염 (III)의 고도로 정제된 형태를 제공한다. 본원에 기재된 방법을 이용하여 쉽게 얻어지는, 95%를 넘는 순도의 $(R^2SO_2NM_b)_{3-b}M'$ (III)의 고도로 정제된 형태는 그후에 (III)의 순도에 직접 좌우되는 순도의 순수한 이미드 (I) 또는 (II)를 고수율로 생산하는 본 발명의 방법에 사용하기에 적합하다. 본원에 기재된 제조 방법은 95%를 넘는 순도로 (III)을 제공할 수 있다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)이 노출되는 대기는 또한 실질적으로 물이 없어야 한다. 약 25 ppm의 수증기 농도가 아주 적합한 것으로 밝혀졌다. 더 높은 수준의 수증기 농도가 허용될 수 있지만, 대기 수증기 농도가 높을수록, 이후 반응 중의 오염이 커짐을 이해하여야 한다. 일반적으로, 어떠한 형태로든 물이 적을수록 좋다.

본원에 사용된 용어 " 불활성 대기" 는 약 50 ppm 미만의 수증기 농도를 가진 무수 대기를 의미한다. 비산화성 대기를 포함하는 것을 의미하는 것은 아니다. 따라서, 본원의 반응은 건조 질소 또는 다른 비-화학적 활성 기체에서 뿐만 아니라 건조 공기에서 이루어질 수 있다. 그러나, 건조 질소가 바람직하다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)의 제조의 바람직한 방법에서, $CF_3SO_2NH_2$는 질소와 같은 불활성 대기 중의 아세토니트릴에 5 내지 10 중량%의 농도로 용해된다. 더 높은 농도에서의 양호한 혼합은, 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$ 생성물이 형성되기 시작하여 분산액을 형성할 수 있을 때 유지하기가 더욱 어려워지게 될 수 있다. 그러므로, 약 10 중량% 보다 더 높은 농도에서, 초음파 교반과 같은 다른 형태의 교반이 간단한 교반에 비해 바람직할 수 있거나, 또는 마이크로플루이딕스, 인크. (Microfluidics, Inc.; Newton, MA 소재)로부터 판매되는 마이크로플루이다이저 (MicroFluidizer)(상표명)를 사용하여 미세유동화가 이루어질 수 있다.

불활성 대기가 유지되는 동안, NaH는 반응이 약 4시간 내에 완결될 때 까지 교반을 계속하며 첨가된다. 기술 분야에 공지된 임의의 통상의 방법에 의해 결정되는 수소 기체 발생 속도는 반응의 효과적인 지표인 것으로 밝혀졌다. 수소 기체 흐름의 정지는 반응의 완결을 신호한다.

NaH의 첨가량은 본 발명의 실행자의 특별한 요건 및 의도에 좌우된다. NaH의 화학양론적 양에 비해 약간 과량을 첨가하는 것이 $CF_3SO_2NH_2$ 또는 CF_3SO_2NHNa의 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 확실하게 한다. 그러나, 그렇게 제조된 $CF_3SO_2NNa_2$가 그것으로부터 분리되기 어려운 불용성 NaH로 오염된 채로 남겨진다. 그러나, 잔류 NaH가 본 발명의 방법에서 또한 그의 생성물에 대해 아주 불활성인 것으로 밝혀졌다. 한편, 가능한 한 가장 순수한 $CF_3SO_2NNa_2$를 얻는 것이 목표라면, NaH가 완전히 소비되도록 하기 위해 NaH를 화학양론적 양 미만으로 약간 부족하게 이용할 수 있다. NaH를 부족하게 이용하면 $CF_3SO_2NH_2$ 또는 CF_3SO_2NHNa의 $CF_3SO_2NNa_2$로의 전환이 완전하지 않게 될 것이다. 가용성인 잔류 중간체 CF_3SO_2NHNa는 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$로부터 쉽게 세척된다.

디메탈 술포닐 아미드 염 (III)은 고온에서 진공 하에 건조될 수 있지만, 사용자는 재료의 자발적이고 활발한 분해의 가능성을 알고 있어야 한다. 이 재료를 완전히 건조된 상태로 취급하지 않는 것이 강력히 권장된다. 이 재료를 항상 습윤 상태로 유지하는 것이 강력히 권장된다. 작은 조성물 $CF_3SO_2NNa_2$는 $C_4F_9SO_2NNa_2$와 같은 고분자량의 조성물 보다 덜 안정적인 것으로 보인다. 적합한 온도는 그의 특정 조성에 좌우된다. 바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$는 바람직하게는 80 ℃ 이하, 가장 바람직하게는 65 ℃ 이하의 온도에서 건조되어야 한다. 바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$를 포함한 본 발명의 특정 조성물은 분해 한계까지 가열될 때 활발하게 분해되는 것으로 관찰되었지만, 그것은 또한 바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$가 한 시기에 실온에서 자발적으로 분해되는 것으로 관찰되었다. 이 화합물은 감습성이며 무수 상태로 취급되어야 한다. 생성물은 다소 불안정할 수 있으며 폭발 분해될 가능성이 있는 것으로 생각된다.

실시예

실시예 1

$CF_3SO_2NH_2$를 도쿄 케미칼 인더스트리 (Tokyo Chemical Industry, Portland, Oregon, (TCI))로부터 구입하여 수냉 (~20℃) 냉각-핑거 및 80 ℃의 오일조를 이용하여 약 10^{-3} Torr의 진공 하에 2 주기의 승화에 의해 건조 및 정제하였다. 무수 아세토니트릴을 EM 사이언스 기브스타운 (EM Science Gibbstown, New Jersey)로부터 구입하고, P_2O_5로 슬러리화하고 증류 건조시키고 사용 준비될 때 까지 건조 박스 내부의 분자체 상에 저장하였다. 수소화 나트륨 (95%)을 알드리치 케미칼 (Aldrich Chemical)로부터 구입하였다.

건조 질소 대기를 갖는 모델 HE-63-P 건조 박스 (Vacuum Atmosphere Company, Hawthorne, CA) 내부에서, 둥근 바닥 플라스크를 승화된 $CF_3SO_2NH_2$ 30.003 g 및 건조 아세토니트릴 750 ㎖로 채웠다. 반응 혼합물을 자석 교반 막대로 교반시키면서 수소화 나트륨 9.003 g을 60분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 첨가 과정 중에 반응 혼합물의 온도를 21.6 ℃에서 50.5 ℃로 증가시켰다. 혼합물을 실온에서 20시간 동안 교반시켰다. 약 4-5시간 후에, 반응 매질을 불투명한 " 크림상" 외형 상태에서 취하고, 수소 발생을 나타내는 기포가 더 이상 없는지를 관찰하였다.

반응 혼합물을 건조-박스 내부에서 유리-필터 (중간 다공도)를 통해 여과시켰다. 백색 고체를 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 3회 세척하고, 필터에서 쉬렌크 (Schlenk) 플라스크로 전달하고 여전히 건조 박스 내에서 실온에서 5시간 동안 진공 (10^{-2} Torr) 하에 건조시켰다. 필터에서 쉬렌크 플라스크로 전달할 때 여액의 약 10%가 상실되었다. 쉬렌크 플라스크를 밀봉하고, 건조 박스로부터 제거하고 실온에서 15시간 동안 오일 펌프 진공 (10^{-3} Torr) 하에 더 배기시켰다. 쉬렌크 플라스크를 50 ℃로 설정된 오일조에 침지시키고 오일조를 65 ℃로 가열하여 4시간 동안 유지하고, 쉬렌크 플라스크를 오일 펌프 진공 (10^{-3} Torr) 하에서 배기시키면서 추가로 20시간 동안 그 안에 유지하였다. 그후에, $CF_3SO_2NNa_2$는 건조 박스 내부에서만 취급되었다.

생성물 30.0 g을 단리하였다. 생성물은 다량의 기체를 발생시키면서 110 ℃에서 분해하였다.

바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$가 한 시기에 실온에서 자발적으로 분해되는 것으로 관찰되었으며, 따라서 이 재료를 건조되지 않도록 하고 대신 이것을 항상 현탁액으로 유지하는 것이 권장된다.

실시예 2

실시예 1의 건조 박스 내부에서, 플라스크를 모이스되르퍼 (Meuβdoerffer) 등의 방법 (앞에 인용한 문헌)에 따라서 $C_4F_9SO_2F$ 및 NH_3로부터 제조된 $C_4F_9SO_2NH_2$ 5.142 g 및 실시예 1에서 제조된 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 채웠다. NaH (Aldrich) 0.784 g을 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 혼합물을 관찰없이 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 불용성 $C_4F_9SO_2NNa_2$는 플라스크의 바닥에서 침전되었다. 반응 혼합물을 유리 필터 (미세 다공도)를 통해 여과시키고 백색 잔류물을 무수 아세토니트릴 50 ㎖로 3회 세척하였다. 잔류물을 필터로부터 수집하고 쉬렌크 플라스크에 넣었다. 그후에, 재료를 건조 박스 외부로 꺼내어 65 ℃의 오일조 온도에서 오일 펌프 진공 (10^{-3} Torr) 하에서 24시간 동안 건조시켰다. $C_4F_9SO_2NNa_2$는 건조 박스 내부에서만 취급되었다. 생성물 4.37 g을 단리하였다.

바람직한 $CF_3SO_2NNa_2$가 한 시기에 실온에서 자발적으로 분해되는 것으로 관찰되었으며, 따라서 이 재료를 건조되지 않도록 하고 대신 이것을 항상 현탁액으로 유지하는 것이 권장된다.

실시예 3

실시예 1의 시약 및 장치를 이용하여, 건조 박스 내부에서 승화된 $CF_3SO_2NH_2$ 3.123 g을 둥근 바닥 플라스크에서 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 용해시켰다. 수소화 나트륨 1.127 g을 서서히 첨가하여 제1 반응 혼합물을 형성하였다. 제1 반응 혼합물을 실온에서 자석 교반 막대로 교반시키면서 NaH를 10분에 걸쳐 첨가하였다. 3시간 후에, 불소가 용액 중의 ^{19}F NMR에 의해 검출되지 않았고, 이는 $CF_3SO_2NH_2$의 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것으로서 $CF_3SO_2NNa_2$ 및 아세토니트릴의 혼합물과 약간의 잔류 NaH를 형성하였다.

미국 특허 제3,282,875호의 코놀리 (Connolly) 등의 방법에 따라서 제조된 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ (PSEPVE)를 P_2O_5로 슬러리화하고 증류시켰다. 이렇게 처리된 PSEPVE 10.002 g을 상기한 바와 같이 제조된 $CF_3SO_2NNa_2$ 및 아세토니트릴의 혼합물에 첨가하여 제2 반응 혼합물을 형성하였다. 제2 반응 혼합물을 실온에서 교반시켰다. 10분 후에, 혼합물이 투명하게 되었고, 이는 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이며, 그후에 약간 탁하게 변하였고, 이는 NaF 부산물의 침전을 나타내는 것이다. 30분 후에, 불소 NMR로 PSEPVE의 이미드화 형태의 실질적인 농도를 확인하였다. 반응 혼합물을 원심분리시키고 그후에 유리 필터 (중간 다공도)를 통해 여과시켰다. 잔류물을 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 세척하였다. 모든 휘발분을 진공 하에 제거하고 연베이지색 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃로 16시간 동안 가열하였다. 수득량은 9.494 g이었다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR로 구조식 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$을 확인하였다.

CD_3CN/프레온-11 중의 ^{19}F NMR

($CF_2^{A,A'}=CF^BOCF_2^CCF^D(CF_3^E)OCF_2^FCF_2^GSO_2N(Na)SO_2CF_3^H$): -112.6, -120.9 ppm (A, 1F, A', 1F), -135.7 ppm (B, 1F), -78.0 ppm (CF_2, C, 2F), -144.2 ppm (CF, D, 1F), -79.1 ppm (CF_3, E, 3F), -83.7 ppm (CF_2, F, 2F), -116.0 ppm (CF_2, G, 2F), -78.9 ppm (CF_3, H, 3F).

MS: 음 전자 스프레이; 574.14, M - Na.

실시예 4

실시예 1의 건조 박스 내부에서, 둥근 바닥 플라스크를 모이스되르퍼 등의 방법 (앞에 인용한 문헌)에 따라서 $C_4F_9SO_2F$ 및 NH_3로부터 제조된 $C_4F_9SO_2NH_2$ 5.027 g 및 실시예 1에서 제조된 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 채웠다. 수소화 나트륨 (Aldrich) 0.890 g을 서서히 첨가하여 제1 반응 혼합물을 형성하였다. 반응 혼합물을 실온에서 자석 교반 막대로 교반시키면서 NaH를 10분에 걸쳐 첨가하였다. 22시간의 교반 후에, 불소가 용액 중의 ^{19}F NMR에 의해 검출되지 않았고, 이는 완전한 전환을 나타내는 것으로서 약간의 잔류 NaH로 오염된, 아세토니트릴 중의 $C_4F_9SO_2NNa_2$의 혼합물을 형성하였다.

실시예 3의 PSEPVE 7.797 g을 상기한 바와 같이 제조된 $C_4F_9SO_2NNa_2$ 및 아세토니트릴의 혼합물에 첨가하여 제2 반응 혼합물을 형성하였다. 제2 반응 혼합물을 실온에서 교반시켰다. 10분 후에, 혼합물이 투명하게 되었고, 이는 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 반응을 나타내는 것이며, 그후에 약간 탁하게 변하였고, 이는 NaF 부산물의 침전을 나타내는 것이다. 30분 후에, 반응 혼합물의 NMR로 PSEPVE의 이미드화 형태의 실질적인 농도를 확인하였다. 반응 혼합물을 원심분리시키고 그후에 유리 필터 (중간 다공도)를 통해 여과시켰다. 잔류물을 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 세척하였다. 모든 휘발분을 진공 하에 제거하고 연베이지색 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃로 16시간 동안 가열하였다. 수득량은 8.358 g이었다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR로 구조식 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2(CF_2)_3CF_3$을 확인하였다.

CD_3CN/프레온-11 중의 ^{19}F NMR

($CF_2^{A,A'}=CF^BOCF_2^CCF^D(CF_3^E)OCF_2^FCF_2^GSO_2N(Na)SO_2CF_2^HCF_2^ICF_2^JCF_3^K$): -112.6, -120.7 ppm (A, 1F, A', 1F), -135.6 ppm (B, 1F), -78.0 ppm (CF_2, C, 2F), -144.1 ppm (CF, D, 1F), -79.1 ppm (CF_3, E, 3F), -83.7 ppm (CF_2, F, 2F), -115.9 ppm (CF_2, G, 2F), -112.6 ppm (CF_2, H, 2F), -120.6 ppm (CF_2, I, 2F), -125.8 ppm (CF_2, J, 2F), -79.1 ppm (CF_3, K, 3F).

MS: 음 전자 스프레이; 723.98, M - Na.

실시예 5

벤조니트릴 (Aldrich)을 P_2O_5와 혼합하여 건조시키고 증류시켰다. 실시예 1의 시약 및 장치를 이용하여, 건조 박스 내부에서 승화된 $CF_3SO_2NH_2$ 3.008 g을 둥근 바닥 플라스크에서 건조 벤조니트릴 90 ㎖에 용해시켰다. 제1 반응 혼합물을 형성하기 위해, 반응 혼합물을 실온에서 자석 교반 막대로 교반시키면서 수소화 나트륨 1.018 g을 서서히 첨가하였다. 10분 후에, 반응 혼합물의 외형이 변하였다. 백색 침전물이 형성되어 슬러리의 농후화가 일어났다. 그 직후에, 반응 혼합물의 색이 황색으로 변하였다. 60분 후에, 반응 혼합물은 적색이었다. 6시간 후에, 불소는 여전히 용액 중의 ^{19}F NMR에 의해 검출될 수 있었다. 실온에서 총 24시간 후에, 실시예 3의 PSEPVE 8.511 g을 첨가함으로써 제2 반응 혼합물이 형성되었다. 제2 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 색은 적색에서 황색으로 변하였다. 2시간 후에 CD_3CN 중의 ^{19}F NMR로 구조식 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$의 형성을 확인하였다.

실시예 6

이 실시예에서, 반응에 의해 발생된 수소 기체의 부피를 시간의 함수로서 측정하기 위한 장치를 이용하였다. 장치를 도 1에 나타내었다. 자석 교반 막대 (2)를 보유하는 3구 둥근 바닥 플라스크의 한 입구에 플라스크에 고체를 공급하기 위해 이용될 75 ° 각도를 가진 고체 반응물 첨가 장치 SRAD (3)을 장착하였다. 두번째 입구에는 열전대 프로브 (4)를, 3번째 입구에는 개폐 콕 (5)을 장착하였다. 개폐 콕 (5)을 4 ㎝ 단편의 타이곤 (Tygon)(등록상표) 도관 (6)을 통해 미네랄 오일을 함유하는 알드리치 세이프-퍼지 (TM) 밸브 (7)에 연결하였다. 세이프-퍼지 밸브 (7)을 고무 호스 (8)을 통해, 물로 채워진 600 ㎖ 비이커 (10)에 아래 부분을 위로 하여 세워진, 물로 채워진 250 ㎖ 눈금 실린더 (9)에

연결하였다. 플라스크 (1)을 자석 교반기 (11) 상에 위치시켰다. 액상 반응물을 입구 중의 어느 것을 통해 플라스크에 넣는 작업 시에, SRAD (3)을 소정량의 고체 반응물로 채우고 도면에 나타낸 하향 지시 위치로 플라스크 (1)에 다시 부착하였다. 비이커 (10)을 용량의 약 50%까지 물로 채우고 눈금 실린더 (9)을 완전히 물로 채웠다. 개폐 콕 (5)을 열고 어댑터 (3)을 뒤집어 고체 반응물을 플라스크 내의 반응물로 전달함으로써 반응을 개시하였다. 수소가 반응으로부터 발생되었을 때, 그것은 눈금 실린더의 물을 대신하여 들어서서 수소 발생의 속도 및 총량을 측정하기 위한 부피 측정 수단을 제공한다.

실시예 1의 방법 및 재료를 이용하여, 건조 박스 내부에서 승화된 $CF_3SO_2NH_2$ 0.546 g을 도 1의 3구 둥근 바닥 플라스크에서 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 용해시켰다. 수소화 나트륨 0.123 g을 SRAD에 조심스럽게 넣었다. 플라스크를 건조 박스 외부로 조심스럽게 꺼내어 도 1 장치의 나머지 부분에 연결하였다. 모든 연결을 완결한 후에, 반응 플라스크로의 개폐 콕을 열었다. 반응 혼합물을 실온에서 교반시키고 SRAD를 뒤집어서 NaH를 플라스크 내의 용액에 공급하였다. 즉시 반응을 관찰하였다. 기체 80 ㎖를 5분에 걸쳐 수집하였다. 반응 혼합물의 온도는 23 ℃에서 26 ℃로 증가하였다. 다음 120분에 걸쳐, 기체의 형성이 느려졌고 기체 74 ㎖를 눈금 실린더에 수집하였다. 이 기간 중에, 반응 혼합물의 외형이 변했다. 반응 혼합물 내의 미세 잔류물은 교반이 중단될 때 플라스크의 바닥에 쉽게 침강되는 더 농후한 침전물로 변하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 더 교반시키고, 추가의 기체 10 ㎖를 이 기간 중에 수집하였다. 플라스크를 건조 박스에 넣고 용액 샘플을 NMR 분석하였다. 불소가 검출되지 않았는데, 이는 CF_3SO_2NHNa의 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이다.

실시예 7

과량의 $CF_3SO_2NH_2$ 및 NaOH를 물에서 반응시켜 CF_3SO_2NNaH를 제조하였다. 물 및 과량의 $CF_3SO_2NH_2$를 진공 (10^{-3} Torr) 하에 70 ℃에서 제거하고; 잔류물을 10^{-3} Torr 하에 110 ℃에서 16시간 동안 건조시켰다. 실시예 1의 절차에 따라서, 건조 박스 내부에서 자석 교반 막대가 있는 250 ㎖ 2구 둥근 바닥 플라스크를 CF_3SO_2NNaH 1.034 g으로 채웠다. 재료를 실시예 1의 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 용해시켰다. 실시예 10의 절차를 따랐지만, 3구 플라스크를 2구 플라스크로 대체하고 열전대를 생략하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반시키고 SRAD를 뒤집어서 NaH를 플라스크 내의 용액에 공급하였다. 즉시 반응은 관찰되지 않았다. 처음 150분 동안, 총 10 ㎖ 만의 발생 기체를 수집하였다. 150분 후에, 기체의 형성이 시작되었다. 다음 105분 동안, 추가의 기체 135 ㎖를 눈금 실린더에 수집하였다. 이 기간 중에, 반응 혼합물의 외형이 변하였다. 반응 혼합물 내의 미세 잔류물은 교반이 중단될 때 플라스크의 바닥에 쉽게 침강되는 더 농후한 침전물로 변하였다. 반응 혼합물을 실온에서 14시간 동안 더 교반시켰다. 추가의 기체 10 ㎖를 이 기간 동안에 수집하였다. 플라스크를 건조 박스에 넣고 용액 샘플을 NMR 분석하였다. 불소가 검출되지 않았는데, 이는 CF_3SO_2NHNa의 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이다.

실시예 8

실시예 10의 절차에 따라서, 건조 박스 내부에서, 250 ㎖ 3구 둥근 바닥 플라스크를 실시예 1에서와 같이 제조된 무수 아세토니트릴 75 ㎖로 채웠다. NaH 0.189 g을 SRAD에 넣었다. 실시예 10의 CF_3SO_2NHNa 0.879 g을 실시예 1에서와 같이 제조된 아세토니트릴 25 ㎖에 용해시키고 실시예 10의 열전대를 대신하는 첨가 깔대기에 넣었다. 필요한 연결을 한 후에, 반응 혼합물을 실온에서 교반시키고 NaH를 용매에 즉시 첨가하였다. 6 ㎖의 기체를 3시간에 걸쳐 수집하였다. CF_3SO_2NHNa 용액을 첨가하고 반응 혼합물을 실온에서 계속 교반시켰다. CF_3SO_2NHNa를 첨가한 지 1시간 45분 후에, 추가의 기체 4 ㎖를 수집하였다. 반응 혼합물은 연황색으로 변하였다. CF_3SO_2NHNa를 첨가한 지 4시간 후에, 반응이 시작되는 것 같았다. 일나트륨 용액을 첨가한 지 6시간 40분 후에, 첨가한 이래로 총 80 ㎖의 기체가 수집되었다. 반응 혼합물을 추가로 14시간 30분 동안 교반시켰다. 총 116 ㎖의 기체를 수집하였다. 예상량은 103 ㎖이다. 플라스크를 건조 박스에 넣고 용액으로부터 NMR 샘플을 수집하였다. -80.6 ppm에서 미량 만의 불소 시그날이 검출되었는데, 이는 CF_3SO_2NHNa의 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이다.

PSEPVE 2.120 g을 황색을 띤 고체를 함유하는 현재 밝은 황색인 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물은 오렌지색으로 변하였고 실온에서 15분 교반시킨 후에, 반응 혼합물은 투명하게 변하였다. 미세 침전물이 형성되었다. NMR 샘플을 1시간 후에 수집하였는데, 이는 생성물 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$ 및 과량의 PSEPVE의 형성을 나타내는 것이다.

비교예 1

실시예 1의 건조 박스 내부에서, 플라스크를 실시예 11로부터의 CF_3SO_2NHNa 0.93 g, NaH (Aldrich) 0.135 g 및 무수 THF (Aldrich; Na 금속으로부터 증류됨) 20 ㎖로 채웠다. 반응 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반시키고 그후에 유리 필터 (미세 다공도)를 통해 여과시켰다. 여액을 플라스크에 수집하고 건조 박스 외부로 꺼내었다. 모든 용매를 진공 (10^{-3} Torr) 하에 제거하고 잔류물을 10^{-3} Torr에서 65 ℃로 24시간 동안 가열하였다. 출발 물질의 92.6%에 해당하는 CF_3SO_2NHNa 0.862 g (5.04 mmol)을 회수하였다. 건조된 재료를 건조 박스에 넣고, 무수 아세토니트릴 50 ㎖을 첨가하였는데 그 이유는 $CF_3SO_2NNa_2$가 THF에 약하게 용해되는 것으로 생각되기 때문이다. 재료의 대부분을 아세토니트릴에 용해시켰고 미량 만의 고체가 용액에서 관찰될 수 있었다. 이 잔류물을 분리하려고 시도하지는 않았다. 실온에서 THF에서 4시간 후에 10% 미만의 CF_3SO_2NHNa가 $CF_3SO_2NNa_2$로 전환된 것을 가정하여야 한다.

실시예 9

실시예 11의 절차에 따라서, 건조 박스 내부에서, 둥근 바닥 플라스크를 실시예 11의 CF_3SO_2NHNa 0.866 g으로 채웠다. 재료를 무수 THF (Aldrich; Na 금속으로부터 증류됨; 건조 박스 내부의 분자체 상에 저장됨) 100 ㎖에 용해시켰다. NaH 0.171 g을 SRAD에 넣었다. 실시예 10에 따라서 필요한 연결을 한 후에, 반응 혼합물을 실온에서 교반시키고 NaH를 용액에 첨가하였다. 명확한 반응은 관찰되지 않았다. 총 113.3 ㎖의 수집된 수소가 규정 조건 하에서 완전한 전환을 나타낼 것이다. 수집된 가스는 표 1에 시간의 함수로서 나타내었다.

[표 1]

경과된 시간(NaH의 첨가 후)	수집된 기체(㎖)	추정된전환율%
0시간 45분	4	3.5
2시간 30분	10	8.8
5시간 45분	10	8.8
21시간 45분	18	15.9
26시간 15분	25	22.1
32시간 45분	28	24.7
47시간	38	33.6
49시간 15분	43	38.0
53시간 30분	47	41.6
84시간 45분	53	46.9
86시간 45분	55	48.6
97시간 15분	65	57.5
118시간	78	69.0
122시간 15분	85	75.2
139시간 45분	110	97.3
142시간	114	100.5

실온에서 6일 후에 반응을 완결하였다. 반응 플라스크를 건조 박스 내부에 넣었다.

PSEPVE 2.511 g을 백색 고체를 함유한 무색 반응 혼합물에 첨가하였다. 실온에서 10분 교반시킨 후에, 반응 혼합물은 투명하게 변하였다. 미세 침전물이 형성되었다. NMR 샘플을 1시간 후에 수집하였는데, 이는 생성물 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$ 및 과량의 PSEPVE의 형성을 나타내는 것이다.

실시예 10

실시예 11의 절차에 따라서, 건조 박스 내부에서, 둥근 바닥 플라스크를 실시예 11의 CF_3SO_2NHNa 0.633 g으로 채웠다. 재료를 실시예 1에서와 같이 제조된 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 용해시켰다. NaH 0.103 g을 SRAD에 넣었다. 필요한 연결을 한 후에, 반응 혼합물을 교반시키고 플라스크를 50 ℃로 설정된 오일조에 침지시켜 가열하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 가열하고 압력을 플라스크 내부와 평형하게 하였다. 30분 동안 버블러를 통해 압력이 해제되지 않았다. 2시간의 가열 후에, NaH를 용액에 첨가하였다. 20분 동안 명확한 반응은 관찰되지 않았다. 20분 후, 기체를 반응 혼합물로부터 방출시켰다. 약 83 ㎖의 기체 발생을 완전한 전환에 상응하게 계산하였다.

[표 2]

경과된 시간(NaH의 첨가 후)	수집된 기체(㎖)
0시간 20분	0
0시간 25분	25
0시간 30분	71
0시간 35분	85
1시간 0분	91

기체의 형성이 1시간 후에 중단되었다. 기체 수집량은 표 2에 기록하였다. 반응 혼합물을 더 이상의 기체 축적이 없도록 50 ℃ 오일조 온도에서 추가로 교반시켰다. 반응 플라스크를 건조 박스 내부에 넣고 백색 잔류물 위의 투명한 용액으로부터 NMR 샘플을 취하였다. -80.6 ppm에서 미량 만의 불소 시그날이 NMR 스펙트럼에서 검출되었는데, 이는 CF_3SO_2NHNa의 불용성 $CF_3SO_2NNa_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이다.

PSEPVE 1.740 g을 백색 고체를 함유한 무색 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물은 황색으로 변하였고 실온에서 10분 동안 교반시킨 후에, 반응 혼합물은 투명하게 변하였다. 미세 침전물이 형성되었다. NMR 샘플을 1시간 후에 수집하였는데, 이는 생성물 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$ 및 과량의 PSEPVE의 형성을 나타내는 것이다.

실시예 11

실시예 10의 절차에 따라서, 플라스크를 THF 95 ㎖ 및 무수 아세토니트릴 5 ㎖의 혼합물에 용해된 CF_3SO_2NHNa 1.195 g으로 채웠다. NaH 0.195 g을 SRAD에 넣었다. 실시예 10의 장치의 나머지 부분에 연결한 후에, NaH를 플라스크 내의 반응물에 첨가하였다. 즉시 반응은 관찰되지 않았다. 처음 1시간 동안, 총 4 ㎖ 만의 기체가 발생되었다. 다음 5시간 동안, 예상된 수소 기체 157 ㎖ 중 총 7 ㎖ 만이 수집되었다. 반응 혼합물은 추가의 관찰없이 실온에서 총 25시간 동안 교반시켰다. 160 ㎖의 기체를 이 기간 동안에 수집하였다.

PSEPVE 4.500 g을 백색 고체를 함유한 무색 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물의 색은 변하지 않았고 실온에서 10분 동안 교반시킨 후에, 반응 혼합물은 투명하게 변하였다. 미세 침전물이 형성되었다. NMR 샘플을 1시간 후에 수집하였는데, 이는 생성물 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$ 및 과량의 PSEPVE의 형성을 나타내는 것이다.

실시예 12

실시예 1의 시약 및 장치를 이용하여, 건조 박스 내부에서 승화된 $CF_3SO_2NH_2$ 3.033 g을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 무수 아세토니트릴 50 ㎖에 용해시켰다. CaH_2 (Aldrich; 90-95%) 1.511 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 48시간 동안 자석 교반 막대로 교반시켰다. 이 시간 후에 반응 혼합물에서 NMR에 의해 불소가 검출되지 않았고, 이는 $CF_3SO_2NH_2$의 $(CF_3SO_2NCa)_2$로의 완전한 전환을 나타내는 것이다.

9.461 g을 첨가하고 반응 혼합물을 실온에서 교반시켰다. 생성물로의 전환은 실온에서 24시간 후에 관찰되지 않았다.

반응 혼합물을 7일 동안 60 ℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 건조-박스 내부에서 유리-필터 (중간 다공도)를 통해 여과시키고 수집된 용액이 있는 플라스크를 건조 박스 외부로 꺼내었다. 모든 휘발분을 진공 (10^{-3} Torr) 하에 제거하고 베이지색 잔류물을 10^{-3} Torr에서 100 ℃로 16시간 동안 가열하였다. CD_3CN 중의 ^{19}F NMR로 구조식 $(CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NSO_2CF_3)_2Ca$을 확인하였다. 수득량은 1.729 g이었다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR

$(CF_2^{A,A'}=CF^{B}OCF_2^{C}CF^{D}(CF_3^{E})OCF_2^{F}CF_2^{G}SO_2NSO_2CF_3^{H})_2Ca$: -114.3, -122.7 ppm (A, 1F, A', 1F), -137.3 ppm (B, 1F), -79.5 ppm (CF_2, C, 2F), -145.9 ppm (CF, D, 1F), -80.9 ppm (CF_3, E, 3F), -85.5 ppm (CF_2, F, 2F), -117.6 ppm (CF_2, G, 2F), -80.6 ppm (CF_3, H, 3F).

MS: 음 전자 스프레이; 573.98, (M-Ca)/2.

실시예 13

건조 박스 내부에서, 둥근 바닥 플라스크를 실시예 1에서와 같이 제조된 $CF_3SO_2NH_2$ 3.051 g 및 실시예 1에서 제조된 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 채웠다. NaH (Aldrich) 1.068 g을 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 혼합물을 건조 박스 내부에서 실온에서 26시간 동안 교반시키고 불소가 검출되지 않을 때 까지 불소 NMR에 의해 주기적으로 체크하였다. 알드리치로부터 받은대로 사용된 $C_6H_5SO_2F$ 3.27 g을 플라스크에 첨가하였다. 그렇게 형성된 반응 혼합물을 실온에서 144시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 원심분리시키고 모든 휘발분을 반응 용액으로부터 제거하였다. 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 잔류물을 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 다시 용해시키고 종이 필터를 통해 여과시켰다. 모든 휘발분을 용액으로부터 제거하였다. 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃에서 16시간 동안 건조시켰다.

CD_3CN 중의 NMR 및 질량 스펙트럼으로 구조식 $PhSO_2N(Na)SO_2CF_3$을 확인하였다. 수득량은 4.284 g이었다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR: -79.9 ppm (CF_3, 3F)

CD_3CN 중의 ^{1}H NMR: 7.90 ppm (2H), 7.54 ppm (3H).

MS: 음 전자 스프레이; 288.09, M-Na.

실시예 14

실시예 1에서와 같이, 둥근 바닥 플라스크를 실시예 1에서와 같이 제조된 $CF_3SO_2NH_2$ 3.082 g 및 실시예 1에서와 같이 제조된 무수 아세토니트릴 100 ㎖로 채웠다. NaH (Aldrich) 1.134 g을 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 혼합물을 건조 박스 내부에서 실온에서 16시간 동안 교반시켰다. 불소가 NMR에 의해 검출될 수 없었다. CH_3SO_2F (알드리치로부터 받은대로) 2.025 g을 첨가하였다. 그렇게 형성된 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 원심분리시키고 모든 휘발분을 제거하였다. 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 잔류물을 무수 아세토니트릴 100 ㎖에 다시 용해시키고 종이 필터를 통해 여과시켰다. 모든 휘발분을 용액으로부터 제거하였다. 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃에서 16시간 동안 건조시켰다. 수득량은 4.20 g이었다.

CD_3CN 중의 NMR 및 질량 스펙트럼으로 구조식 $CH_3SO_2N(Na)SO_2CF_3$을 확인하였다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR: -79.7 ppm (CF_3, 3F)

CD_3CN 중의 ^{1}H NMR: 2.966 ppm (3H).

MS: 음 전자 스프레이; 226.06, M-Na.

실시예 15

< -20 ℃로 미리 냉각된 400 ㎖ 하스텔로이 (Hastelloy) 오토클레이브를 PSEPVE (150 g) 및 0.17 M 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 다이머 페록시드 15 ㎖로 채웠다. 용기를 밀폐시키고, 배기시키고, 그후에 비닐리덴 플루오라이드 (64 g) 및 CO_2 (150 g)으로 더 채우고 실온에서 18시간 동안 진탕시켰다. 과잉 압력을 해제하고 점성 잔류물을 ^{19}F NMR (아세톤 d_6)로 분석한 결과, 이는 잔류 단량체를 분명하게 나타내었다. PSEPVE의 추정된 전환율은 약 60%였다. 전체 샘플은 100 ℃ (0.5 ㎜)에서 수시간 동안 탈휘발화하였다. 샘플은 힘을 가함으로써 변형될 수 있는 다소 거친 고무였다. 그것은 그의 고유 중량 하에 실온에서 상당히 유동적이지 않았다.

^{19}F NMR (아세톤 d_6) + 45.5 (s, a=0.91), -77.5 내지 -79.8 (m, a=7.00), -91 내지 -95.5 (m, a=4.038), -108 내지 -115.9 (m, a=4.680), -121.8, -122.3 및 -122.8 (일련의 확장된 m's, a=1.651), -124 내지 -127 (bd m's, a=0.766), -129.5 (s, a=0.0244, $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)$ 단편 (말단기)의 내부 CF_2로 지정됨), -144 (bd m, PSEPVE 측쇄로부터의 CF). 통합은 PSEPVE 24.5 몰%와 일치한다. 다이머 페록시드 단편으로부터의 말단 기의 통합은, 모든 말단이 이러한 유형이라는 가정 하에 공중합체에 대한 M_n의 추정치를 106,000으로서 제공한다. ^{1}H NMR은 넓은 시그날 3.5-2.7 만을 나타내었다.

그렇게 제조된 공중합체 4.47 g을 10^{-3} Torr에서 100 ℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 무수 THF 100 ㎖를 중합체에 첨가하고 반응 혼합물을 16시간 동안 환류시켜 중합체를 용해시켰다. 실시예 1에서 제조된 $CF_3SO_2NNa_2$ 1.344 g을 실온에서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반시켰다. 반응 혼합물은 3시간 후에 탁하게 변하였다. 추가의 0.418 g의 $CF_3SO_2NNa_2$를 다음 6일에 걸쳐 첨가하였다. 모든 $CF_3SO_2NNa_2$를 첨가한 후에, 그렇게 형성된 반응 혼합물을 50 ℃로 가열하였다. 50 ℃에서 3일 후에, ^{19}F NMR은 반응이 완결되었음을 나타내었다.

반응 혼합물을 건조 박스 외부로 꺼내고 원심분리시켰다. 연갈색 용액을 암갈색 잔류물로부터 분리할 수 있었다. 잔류물의 분석 결과는 그것이 대부분 NaF 및 과량의 CF_3SO_2NHNa 출발 물질이었음을 나타내었다. 모든 휘발분을 배합된 용액으로부터 제거하고 베이지색 잔류물을 10^{-3} Torr에서 110 ℃로 16시간 동안 가열하였다. 수득량은 3.8 g이었다. d_8-THF 중의 ^{19}F NMR로 중합체의 술포닐 플루오라이드 기의 이미드로의 완전한 전환을 확인하였다. d_8-THF 중의 ^{19}F NMR잔류물; -79 내지 -85 ppm (CF_3SO_2, CF_3(CF), 2 x CF_2O, 10F), -90 내지 -135 ppm (CF_3SO_2, VF_2 불소), -146.0 ppm (CF(CF_3), 1F); 통합은 중합체 중에 28 몰%의 PSEPVE-이미드를 제공한다. d_8-THF 중의 ^{1}H NMR 잔류물: 2 내지 3.8 ppm VF_2 양성자.

실시예 16

$CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$를 구오 등의 문헌 (Guo et al., Huaxue Xuebao (1984), 42(6), 592-5)의 교시에 따라서 합성하였다.

실시예 1에서와 같이, 둥근 바닥 플라스크를 실시예 1에서와 같이 제조된 $CF_3SO_2NNa_2$ 2.02 g 및 실시예 1에서와 같이 제조된 무수 아세토니트릴 60 ㎖로 채웠다. $CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 3.73 g을 5분에 걸쳐 적가하였다. 20 내지 25분 후에, 혼합물은 투명하게 변하였고 침전물이 형성되었다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 건조 박스 내부의 종이 필터를 통해 여과시켰다. 모든 휘발분을 제거하고 백색 잔류물을 10^{-3} Torr에서 16시간 동안 100 ℃로 가열하였다. 수득량은 3.635 g이었다. CD_3CN 중의 ^{19}F NMR로 구조식 $CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$을 확인하였다.

CD_3CN 중의 ^{19}F NMR:

$CH_2=CHCH_2CF_2ACF_2BOCF_2CCF_2DSO_2N(Na)SO_2CF_3$ E: -80.6 ppm (CF_3,E, 3F), -82.77 ppm (CF_2,C, 2F), -88.90 ppm (CF_2,B, 2F), -118.31 ppm (2 x CF_2,A+D, 4F).

CD_3CN 중의 ^{1}H NMR: $CH_2A=CHBCH_2CCF_2CF_2OCF_2$~: 2.87 ppm ($CH_2$,C, tdt, 2H), 5.26 ppm ($CH_2$,A, 2F) 및 5.74 ppm ($CH_2$,B, 1F).

(57) 청구의 범위

청구항 1.

액상 분산액 또는 용액중에서, 하기 화학식 III

< 화학식 III>

$$(R^2SO_2NM_b)_{3-b}M'_c$$

(상기 식에서, R^2는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2-이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M'은 알칼리 토금속이고, b=1 또는 2이고, c=0 또는 1이며, M은 b가 1일 때 알칼리 토금속이거나 또는 b가 2이고 c가 0일 때 알칼리 금속이고, M은 b가 1이고 c가 1일 때 알칼리 금속이지만, 단 b가 2일 때 c는 1이 아님)으로 표시되는 디메탈 술포닐 아미드 염을 포함하는 조성물을,

하기 화학식 IV

< 화학식 IV>

$R^1(SO_2F)_m$

(상기 식에서, m=1 또는 2이고, m이 1일 때 R^1은 3차 아미노, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 퍼플루오로올레핀을 제외한, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼이거나; 또는 m이 2일 때 R^1은 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르베닐 라디칼임)으로 표시되는 비중합성 술포닐 플루오라이드 조성물, 또는

하기 화학식 V

< 화학식 V>

$$-[CZ_2CZ(R^3SO_2F)]-$$

(상기 식에서, R^3은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 이들은 동일할 필요는 없음)으로 표시되는 단량체 단위를 포함하는 중합성 술포닐 플루오라이드 조성물과 접촉시키는 단계; 및

상기 조성물들을 반응시켜 하기 화학식 II

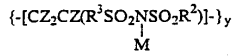
< 화학식 II>

$$\{-[CZ_2CZ(R^3SO_2\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{N}}SO_2R^2)]-\}_y$$

(상기 식에서, y=1 또는 2이고, M은 y=1 또는 2일 때 각각 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고, m=1 또는 2이고, m이 1일 때 R^1 은 3차 아미노, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 퍼플루오로올레핀을 제외한, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르빌 라디칼이거나; 또는 m이 2일 때 R^1 은 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된 탄소 원자수 1 내지 12의, 플루오르화 또는 비플루오르화된, 포화 또는 불포화 히드로카르베닐 라디칼이지만, 단 y가 2이고 m이 2일 때 M은 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 조합을 나타낼 수 있음)로 표시되는 비중합성 이미드 조성물을 형성하거나, 또는

하기 화학식 II

< 화학식 II>



(상기 식에서, y=1 또는 2이고, R^3 은 옥시알케닐 또는 플루오로옥시알케닐을 포함한 플루오르화 또는 비플루오르화 알케닐로 이루어진 군에서 선택되는 디라디칼이고, 각각의 Z는 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, 이 때 Z들은 동일할 필요는 없고, R^2 는 아릴, 플루오로-아릴 또는 XCF_2 -이고, X는 H, 할로겐이거나, 또는 하나 이상의 에테르 산소에 의해 임의로 치환된, 탄소 원자수 1 내지 10의 플루오르화 또는 비플루오르화 선형 또는 고리형 알킬 라디칼이고, M은 y가 1일 때 알칼리 금속이거나 또는 y가 2일 때 알칼리 토금속임)로 표시되는 단량체 단위를 포함하는 중합성 이미드 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 관능기를 갖는 화합물로부터 이미드를 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, m이 1인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 불활성 양성자성 유기 액체를 더 포함하는 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 유기 액체가 에테르인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 에테르가 테트라히드로푸란인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, R^2 가 퍼플루오로알킬 라디칼인 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, R^2 가 트리플루오로메틸 라디칼인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, M이 알칼리 금속이고, b가 2이고, c가 0인 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, M이 나트륨인 방법.

청구항 10.

제2항에 있어서, R^1이 퍼플루오로비닐 에테르 라디칼인 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 퍼플루오로비닐 에테르 라디칼이 하기 화학식으로 표시되는 방법.

$CF_2=CF-O-[CF_2CF(R^4)-O_z]_a-CF_2CF_2-$

상기 식에서, R^4는 F 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬이고, z=0 또는 1이고, a는 0 내지 3이다.

청구항 12.

제11항에 있어서, R^4가 트리플루오로메틸이고, z가 1이고 a=0 또는 1인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, Z가 F인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, R^3이 퍼플루오로옥시알케닐 라디칼인 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, R^3이 하기 화학식으로 표시되는 퍼플루오로옥시알케닐 라디칼인 방법.

$-O-[CF_2CF(R^4)-O_z]_a-CF_2CF_2-$

상기 식에서, R^4는 F 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬이고, z=0 또는 1이고, a는 0 내지 3이다.

청구항 16.

제15항에 있어서, R^4가 트리플루오로메틸이고, z가 1이고 a=0 또는 1인 방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, 술포닐 플루오라이드 중합체 조성물이 퍼플루오르화되지는 않은 플루오르화 올레핀, 비플루오르화 올레핀, 플루오르화 비닐 에테르, 비플루오르화 비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 유래된 공단량체 단위를 더 포함하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 공단량체 단위가 에틸렌, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 유래된 것인 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 공단량체 단위가 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 것인 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 비닐리덴 플루오라이드가 술포닐 플루오라이드 중합체 조성물 중에서 50 몰% 이상의 농도로 존재하는 방법.

청구항 21.

제1항에 있어서, 화학식 -[$CZ_2CZ(R^3SO_2F)$]- 로 표시되는 단량체 단위가 술포닐 플루오라이드 중합체 중에서 50 몰% 이하의 농도로 존재하는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 화학식 -[$CZ_2CZ(R^3SO_2F)$]- 로 표시되는 단량체 단위가 술포닐 플루오라이드 중합체 중에서 20 몰% 이하의 농도로 존재하는 방법.

청구항 23.

제9항에 있어서, 이온 교환을 수행하여 리튬 이미드를 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 24.

제23항에 있어서, 이온 교환이 나트륨 이미드와 유기 리튬 클로라이드 용액을 접촉시킴으로써 수행되는 방법.

청구항 25.

제1항에 있어서, 디메탈 술포닐 아미드 염을 포함하는 조성물이 상기 디메탈 술포닐 아미드 염을 50 몰% 이상 포함하는 것인 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 조성물이 상기 디메탈 술포닐 아미드 염을 90 몰% 이상 포함하는 것인 방법.

청구항 27.

제1항에 있어서, 디메탈 술포닐 아미드 염을 비중합성 술포닐 플루오라이드 조성물과 접촉 반응시켜 비중합성 이미드 조성물을 형성하는 방법.

청구항 28.

제1항에 있어서, 디메탈 술포닐 아미드 염을 중합성 술포닐 플루오라이드 조성물과 접촉 반응시켜 중합성 이미드 조성물을 형성하는 방법.

청구항 29.

제18항에 있어서, 술포닐 플루오라이드 중합체 조성물이 퍼플루오로-올레핀으로부터 유래된 삼원단량체 단위를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 30.

제29항에 있어서, 퍼플루오로올레핀이 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 또는 이들의 조합물인 방법.

도면

도면 1